

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ



Bakalářská práce

Biologicky odbouratelné polymerní materiály

2010

Jiří Fašianok

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program B2341 – Strojírenství

Strojírenská technologie
zaměření tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Biologicky odbouratelné polymerní materiály

Biodegradable polymeric materials

Jiří Fašianok
KSP - TP – B66

Vedoucí bakalářské práce:
Konzultant bakalářské práce:

Ing. Luboš Běhálek
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 61
Počet obrázků: 22
Počet tabulek: 13
Počet příloh: 1

Datum: 28. 5. 2010



ANOTACE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: B2341 – Strojírenství

Bakalář: Jiří Fašianok

Téma práce: Biologicky odbouratelné polymerní materiály
Biodegradable polymeric materials

Číslo BP: KSP - TP – B66

Vedoucí BP: Ing. Luboš Běhálek

Konzultant: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá biologicky odbouratelnými polymerními materiály na bázi přírodních obnovitelných zdrojů. Obsahuje základní charakteristiku a aplikační možnosti biopolymerů, přehled jejich vybraných vlastností, zpracovatelských způsobů a možností využití. Diskutována je také jejich biologická rozložitelnost, způsoby degradace a metody jejich hodnocení.

Abstract:

This thesis deals with biodegradable polymeric materials on basis of natural renewable resources. It contains the basic characteristics and possibilities for application of biopolymers, an overview of their selected attributes, processing methods and possibilities of usage. Discussed is their biodegradability, degradation modes and evaluation methods.





Poděkování:

Rád bych touto cestou poděkoval především vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Luboši Běhálkovi za cenné rady a pomoc při vypracovávání bakalářské práce a také všem mým blízkým za trpělivost a podporu při studiu.



Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 28. května 2010

.....
Jiří Fašianok
Kosmonautů 365
460 05 Liberec 5



Obsah

1	ÚVOD	10 -
2	BIOPOLYMERY – ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKA A APLIKAČNÍ MOŽNOSTI	12 -
2.1	Biopolymery přírodního původu produkované živými organismy	13 -
2.1.1	Polysacharidy	13 -
2.1.2	Proteiny	26 -
2.1.3	Polyestery produkované mikroorganismy	27 -
2.2	Speciální „syntetické“ biopolymery získávané chemickými syntézami z přírodních monomerů	30 -
3	PŘEHLED VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ NĚKTERÝCH BIOPOLYMERŮ, ZPRACOVATELSKÝCH ZPŮSOBŮ A MOŽNOSTÍ VYUŽITÍ	36 -
4	BIOLOGICKÁ ROZLOŽITELNOST BIOPOLYMERŮ	38 -
4.1	Způsoby degradace biopolymerů	38 -
4.1.1	Chemodegradace	39 -
4.1.2	Fotodegradace	39 -
4.1.3	Termodegradace	40 -
4.1.4	Biodegradace	40 -
4.1.4.1	Aerobní biodegradace	43 -
4.1.4.2	Anaerobní biodegradace	45 -
4.2	Metody hodnocení biodegradace	47 -
5	ZÁVĚR	51 -
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53 -
7	SEZNAM PŘÍLOH	58 -



SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ASTM	Americká společnost pro testování materiálů (American Society for Testing and Materials)
DIN	Německý ústav pro průmyslovou normalizaci (Deutsches Institut für Normung)
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci (International Standards Organisation)
PE	Polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
PCL	Polykaprolakton
PET	Polyethylenetereftalát
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHBH	Poly-hydroxybutyrát-hexanoát
PHBV	Polyhydroxybutyrát-valerát
PHH	Polyhydroxyhexanoát
PHV	Polyhydroxyvalerát
PP	Polypropylen
PLA	Kyselina polymléčná (polylaktidová)
DL-PLA	Racemát kyseliny polymléčné
LA	Kyselina mléčná (laktidová)
DL-LA	Racemát kyseliny mléčné
PGA	Kyselina polyglyková
PLGA	Polymléčná-glykolová kyselina
GA	Kyselina glykolová
PVA	Polyvinylalkohol
C	Uhlík
CO ₂	Oxid uhličitý
N	Dusík
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
O ₂	Kyslík
pH	Vodíkový exponent (potenciál)



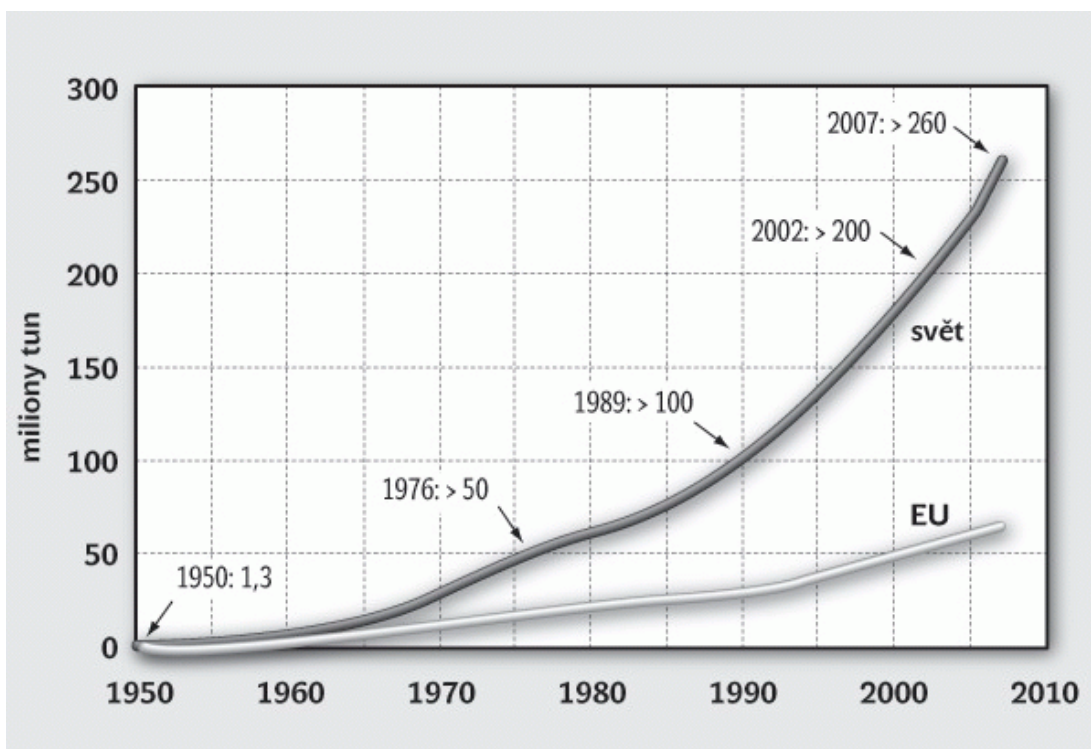
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
UV	Ultrafialové záření
λ	Vlnová délka [nm]
E_f	Modul pružnosti v ohybu [MPa]
σ_{fM}	Mez pevnosti v ohybu [MPa]

1 Úvod

Polymerní materiály a jejich kompozity patří k nejprogresivnějším odvětvím výzkumu, jsou součástí všech pokročilých technologií a v řadě z nich jsou nezastupitelné. Polymerní chemie a fyzika dnes studuje a stále zlepšuje a rozšiřuje aplikační možnosti standardních polymerů, které souvisejí s nejnovějšími poznatky z oblasti vývoje a výzkumu jejich modifikací a současně však připravuje materiály zcela nové, pro speciální, pozoruhodné a dříve netušené aplikace (materiály pro ukládání a přenos informací, inteligentní polymerní materiály, apod.) [1].

Polymery představují nejvýznamnější segment výroby a spotřeby podle objemu mezi všemi technickými materiály a nelze pochybovat o tom, že jsou klíčové pro moderní technickou společnost (viz obr. 1.1). V současnosti není srovnatelný obor, pokud se týká inovačních pokroků a novinek v materiálech i finálních výrobců. Budeme-li hovořit o strojírenství, pak vývoj aplikací celosvětově táhne automobilový průmysl, který kontinuálně vytváří tlak na zlepšování užitných vlastností plastů a kompozitů s polymerní matricí [2]. Zcela novým trendem v oblasti polymerních materiálů a kompozitů je použití přírodních materiálů, které jsou z environmentálního hlediska předmětem rostoucího zájmu jejich zpracovatelů. Jedná se o významnou materiálovou obměnu, která tradičně směřuje také do automobilového průmyslu. V současnosti je možné využití přírodních materiálů nejen jako vláknitých výztuží (např. jako výztuž tvarovaných velkoplošných dílů pro interiéry automobilů) nahrazující syntetická vlákna (např. len, konopí, sisal, apod.), ale i jako matrice kompozitů. Zde je třeba rozlišovat pojem přírodní materiály a biologicky odbouratelné materiály. Ze všech biologicky odbouratelných materiálů, ať už reaktoplastů nebo termoplastů, je totiž pouze 13 % vyrobených čistě z biomasy, dalších 12 % je fosilního původu a 75 % má kombinovaný bio/fosilní původ [3], přičemž velmi zajímavou oblastí je využití plastů vyrobených právě z biomasy, jako obnovitelného surovinového zdroje, které se stávají velice atraktivním materiálem a je jen otázkou času, kdy se dočkáme širšího uplatnění těchto ekologických polymerů v běžném životě. Náhrada syntetických surovin z biomasy má vést při udržení anebo zlepšení vlastností materiálů, resp. výrobků, ke snížení jejich hmotnosti, snížení environmentu (nižší energetická náročnost na zpracování, nižší emise CO₂, biodegradovatelnost, apod.), snížení ceny výrobků, zajištění jejich přírodního

vzhledu, apod. Současně je použití přírodních materiálů významným prvkem trvale udržitelného rozvoje a v neposlední řadě je nesporně velmi důležité jako kladná reklama a prestiž pro dané odvětví, organizaci a společnost. Aktuální orientace na využití přírodních materiálů jako náhrady fosilních surovin má své opodstatnění i v legislativě Evropské unie, kdy do roku 2005 muselo být recyklovatelných 80 % automobilu a v roce 2015 již 85 % [4].



Obr. 1.1 Růst výroby (a spotřeby) polymerních materiálů ve světě a v Evropě v průběhu 20. století [5]

Cílem bakalářské práce je rešerše biologicky odbouratelných polymerních materiálů, materiálů na bázi přírodních obnovitelných zdrojů, které lze ve své podstatě vnímat jako polymery přímo extrahované z biomasy, syntetizované z monomerů získaných z přírodních zdrojů nebo také polymery produkované přirozenými či geneticky modifikovanými organismy. V bakalářské práci je uvedena základní charakteristika a aplikační možnosti biopolymerů, přehled jejich vybraných vlastností, zpracovatelských způsobů a možností využití. Diskutována je také jejich biologická rozložitelnost, tedy způsoby degradace, a metody jejich hodnocení.

2 Biopolymery – základní charakteristika a aplikační možnosti

Biopolymery jsou makromolekulární látky biologického původu, které tvoří základ živých soustav, a které vznikají kondenzací malých molekul (monomerů).

Díky své chemické struktuře jsou snadno biologicky rozložitelné a po splnění své funkce se opět stanou součástí přírodního cyklu (viz obr. 2.1.). Biopolymery se od syntetických polymerů liší především stavbou polymerního řetězce, který vždy obsahuje kyslík nebo dusík, a složitější strukturou molekul. Právě přítomnost těchto prvků umožňuje biopolymerům biologický rozklad [6], [7].

Biopolymery jsou vhodnou alternativou ke konvenčním plastům zejména pro výrobu výrobků na jedno použití, jako jsou pytle na odpadky a kompost, servírovací předměty určené pro rychlé občerstvení (příbory, kelímky, tácky), obaly pro potravinářský průmysl (kelímky od jogurtů, lahve pro vodu apod.), nebo produkty používané v zemědělství (mulčovací fólie, ochranné fólie apod.).

Kromě využití biopolymerů jako alternativy ke konvenčním plastům v obalové technice mohou být tyto polymery využity i ke zcela novým aplikacím, např. pro výrobu vysoce specializovaných biomedicínských materiálů. Mezi tyto se řadí moderní obvazové materiály, vstřebatelné šicí materiály, speciální ortopedické náhrady zajišťující mechanickou integritu poraněných kostí při jejich hojení nebo prvky umožňující zapouzdření a řízené uvolňování léčiv [6], [8].

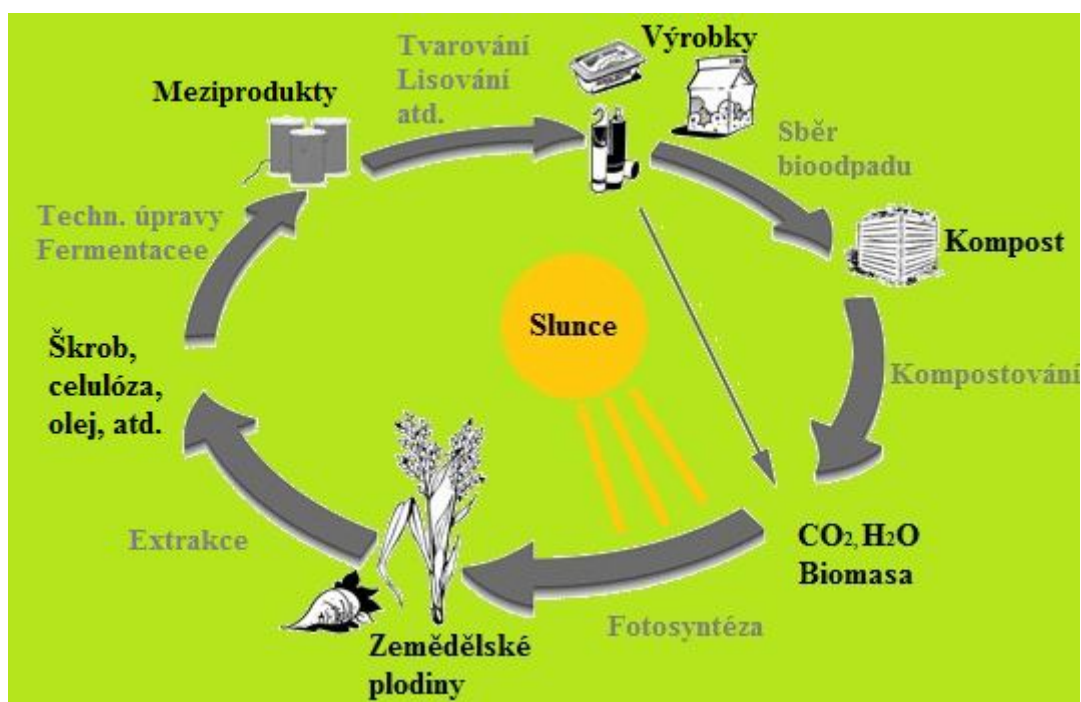
Jaké další aplikační oblasti se budou dále rozšiřovat, závisí na rozvoji výrobních a zpracovatelských technologií [6].

Biopolymery na bázi obnovitelných zdrojů můžeme rozdělit na dvě základní skupiny [6], [8]:

- Biopolymery přírodního původu produkované živými organismy:
 - polysacharidy (škrob, celulóza, lignin, chitin a chitosan)
 - proteiny (kolagen, želatina, kasein, zein, gluten)
 - polyestery produkované mikroorganismy (PHA – PHB, PHV, PHH)
- Speciální „syntetické“ biopolymery získávané chemickými syntézami z přírodních monomerů (PLA, PGA)

První skupinu tvoří biopolymery přírodního původu, které jsou produkovány živými organismy (rostlinami, zvířaty a mikroorganismy) jako vysokomolekulární látky. Druhou skupinu tvoří speciální biopolymery, někdy označované jako syntetické. Tyto materiály jsou syntetizovány z tzv. biomolekul – monomerů, které se v přírodě nacházejí, ale nevykazují parametry vysokomolekulárních látek. Chemickými reakcemi jsou z nich vytvářeny biodegradovatelné polymery, které vykazují vlastnosti skutečných biopolymerů [6].

V současné době patří mezi nejvíce využívané biologicky rozložitelné plasty škrobové polymery, kyselina polyléčná (PLA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA) [8].



Obr. 2.1 Životní cyklus biopolymerů [9]

2.1 Biopolymery přírodního původu produkované živými organismy

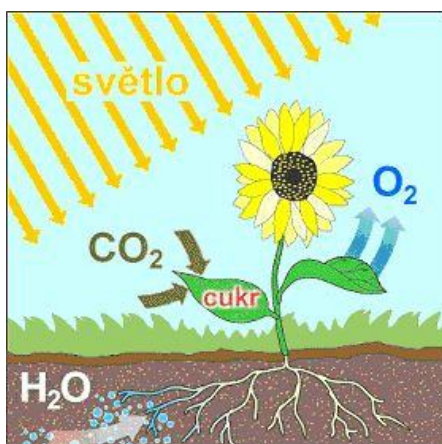
2.1.1 Polysacharidy

V přírodě jsou tyto látky velmi rozšířené, kde tvoří asi 75 % veškeré organické hmoty. Podle funkce je dělíme na zásobní (škrob, glykogen, pektin, insulin), stavební (celulosa, hemicelulosa, lignin, chitin, hyaluronová kyselina), nebo plní funkci fyziologicky aktivních látek (např. heparin proti srážení krve). Mezi nejčastěji

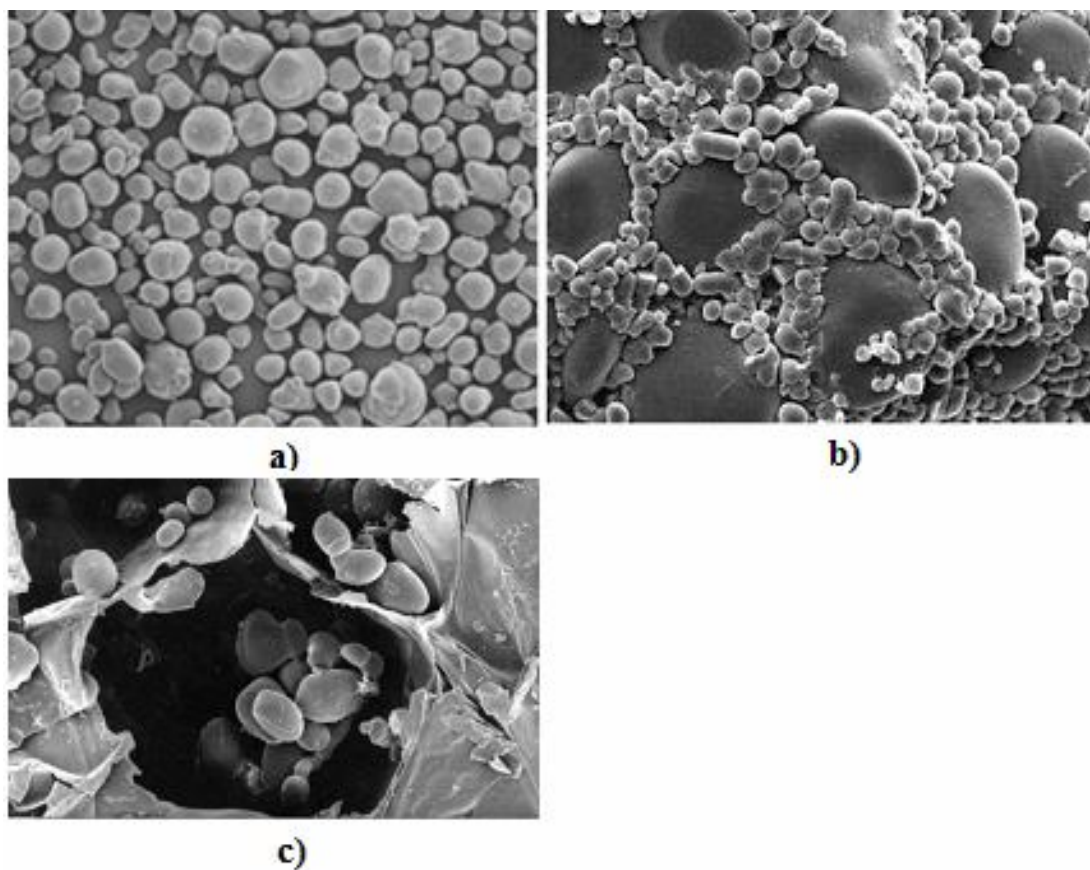
průmyslově používané polysacharidy patří škrob a celulóza, dále také chitin spolu s jeho průmyslově vyráběným chitosanem [6], [10].

Škrob

Škrob je jeden z nejrozšířenějších a nejdůležitějších polysacharidů na Zemi. Je to rostlinný biopolymer získaný jako konečný produkt pomocí fotosyntézy, kdy je energie slunečního záření transformována na chemickou energii (viz obr. 2.2) a akumuluje se ve formě škrobových vodou nerozpustných zrněk v buňkách zásobních orgánů kukuřice, brambor, ječmene, rýži, pšenici a dalších plodinách (viz obr. 2.3). Obsah škrobu v různých plodinách ukazuje tabulka 2.1 [11]. Škrob jako zásobní zdroj energie využívá celé spektrum organismů. Z chemického hlediska je škrob makromolekulární sacharid $(C_6H_{10}O_5)_n$, který se skládá ze dvou glukózových polymerů: amylozy (28 - 30 %) a amylopektinu (70 - 80 %). Obě části škrobu jsou složeny z glukózových jednotek spojených $\alpha(1-4)$ - vazbou. Amylóza je lineární polymer (viz obr. 2.4a), který obsahuje několik set glukózových jednotek. Amylopektin tvoří rozvětvené molekuly (viz obr. 2.4b), které obsahují několik tisíc glukózových jednotek. Větve jsou navázány na hlavní řetězec. Poměr těchto polysacharidů ovlivňuje vlastnosti daného škrobu (bobtnání, lepivost, viskozitu). V čisté formě je škrob křehký a sypký materiál se silně hydrofilními vlastnostmi. Je málo odolný vůči olejům a rozpouštědlům. Bariérové vlastnosti k O_2 a CO_2 jsou poměrně dobré. Působením horké vody dochází ke změně semikrystalické struktury a ze škrobu se stává gel. Snadno podléhá hydrolýze, oxidaci, termickému a mechanickému odbourávání [8], [10], [12], [13].



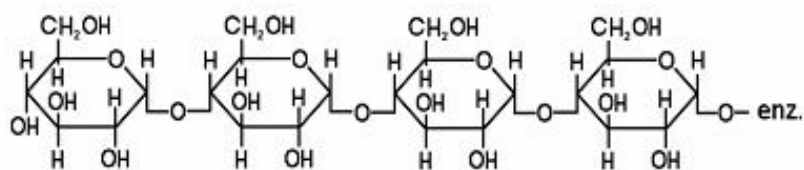
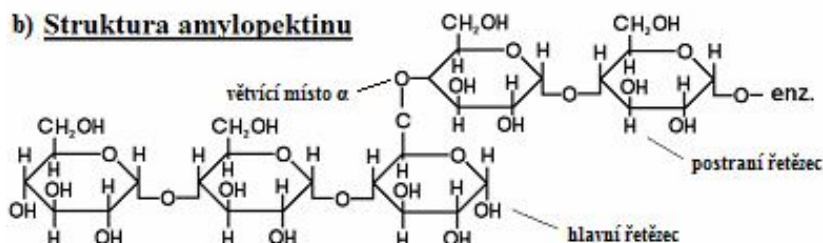
Obr. 2.2 Zjednodušené schéma fotosyntézy [14]



Obr. 2.3 Škrobová zrna uvnitř rostlinných buněk. Zobrazeno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu: a) škrobová zrna kukuřice [15], b) škrobová zrna ječmene [16], c) škrobová zrna brambor [17]

Tab. 2.1 Obsah škrobu v plodinách [11]

Plodiny	Kukuřice	Pšenice	Ječmen	Brambory	Dřeňový hrách
Obsah škrobu [%]	86-75	62-70	54-60	17	12-31

a) Struktura amyλόzy**b) Struktura amylopektinu**

Obr. 2.4 Chemická struktura škrobu

a) struktura amyλόzy, b) struktura amylopektinu [10]

První používání škrobu se datuje už kolem roku 3500 př. n. l., kdy byl pomocnou látkou při výrobě papýru a lepidel. Postupem času škrob nachází uplatnění v mnoha odvětvích průmyslu jako např. potravinářském, farmaceutickém, textilním, stavebním, při výrobě papíru a lepidel. V současné době se škrob stává významnou surovinou při výrobě plastů, a to především v obalovém průmyslu, který tvoří 75 % celkového podílu škrobových polymerů na trhu, zejména jednorázové obaly [6], [8], [11].

Přírodní, tzv. nativní škrob, upravený tepelně, nebo působením mechanické síly, příp. kombinací obojího (tzv. destruktorizovaný škrob), je s přísadou plastifikátoru, např. vody, sorbitolu nebo glycerolu, zpracovatelný běžnými metodami (vstřikováním, odléváním, vytlačováním). Pro použití v technické praxi má však v této podobě nevyhovující fyzikální a chemické vlastnosti. Pro jeho hydrofilní charakter je nutné škrob hydrofobizovat, a to buď ve hmotě, nebo povrchovou úpravou, použitím aditiv, nebo nanovýplň ve tvaru vláken, která rovněž zlepší jeho mechanické vlastnosti. Další možností jak zlepšit nedostatky tohoto biopolymeru je jeho mísení (plnění) s polymery, a to jak se syntetickými, dále přirozenou cestou nerozložitelnými, tak i se zcela biologicky odbouratelnými [6], [18].

V současné době obsahují škrobové polymery přibližně 50 % a více petrochemických kopolymerů. Společnost Novamont však předpokládá, že do roku 2020 bude možné produkovat polymery na bázi 100 % škrobu, které budou mít

vlastnosti jako tyto směsi termoplastického škrobu a petrochemických kopolymerů. Toho by mohlo být dosaženo rozvojem mnohem účinnějších chemických a biologických škrobových modifikačních procesů. Další možností zlepšení vlastností škrobových polymerů je genetická modifikace rostlin sloužících jako zdroje škrobu [8].

Ze syntetických, biologicky nerozložitelných polymerů jsou nejčastěji míseny se škrobem polyolefiny, především polyethylen o nízké hustotě (LDPE). S podílem škrobu v polyolefinech ca do 50 % nedochází k žádným reologickým změnám, avšak s rostoucím obsahem škrobu ve směsi, klesá pevnost výrobku a zvyšuje se jeho modul pružnosti. Výroba takového biologicky rozložitelného (biodegradovatelného) plastu vzniká společnou extruzí těchto směsí polotovar (granulát), ze kterého se běžnými metodami vyrábějí výrobky, jako jsou např. fólie, sáčky, odnosné tašky, kompostovací pytle apod. Modifikace, množství a velikost částic škrobu určuje rychlost jejich degradace. Pro degradaci syntetické složky je potřeba vhodných aditiv, např. pro-oxidantů [19].

Dalším syntetickým průmyslově využívaným materiálem pro mísení se škrobem je polyvinylalkohol (PVA), který je na rozdíl od polyethylenu zcela biodegradovatelný, přičemž rozložitelnost těchto směsí (blendů) je dána jejich složením a krystalinitou. Jedná se o termoplastickou směs, kterou lze zpracovávat vstřikováním, vytlačováním, odléváním nebo vyfukováním. Pro hydrofilní charakter PVA i škrobu však vykazují konečné produkty určitou navlhavost, ale ve studené a horké vodě jsou nerozpustné. Polyvinylalkohol je materiál, který však lze připravit také jako materiál vodou rozpustný. Jeho odolnost vůči vodě je závislá na molekulové hmotnosti, kterou určuje stupeň polymerizace. Takovéto směsi nacházejí uplatnění např. při výrobě speciálních sběrných pytlů v nemocničních prádelnách. Během praní prádla se polymerní směs rozpustí a následná biodegradace probíhá v odpadních vodách [6], [20].

Kombinace škrobu s poly- ϵ -kaprolaktonem (PCL) patří mezi další komerčně významné materiály. Polykaprolakton je syntetický semikrystalický polyester, který je biologicky rozložitelný. Vhodným poměrem škrobu a polykaprolaktonu se připravují směsi, které mají dobré mechanické vlastnosti a zároveň jsou zcela biodegradovatelné. Polykaprolakton je materiál ve vodě nerozpustný, čehož je možné využít např. při laminaci termoplastického škrobu pro zajištění odolnosti vůči vodě.

Využití nacházejí například při výrobě mulčovacích fólií pod obchodní značkou Mater-Bi italského Novamontu, nebo německé firmy Biotec pod značkou Bioplast. Fólie jsou dobře propustné pro vodní páru (nedochází ke kondenzaci) a jsou schopné odolávat tlaku rostoucích rostlin [6], [8], [21], [22].

Celulóza

Celulóza je makromolekulární látka, vznikající z produktu listů – glukózy. V čisté podobě se jedná o amorfni látku vláknité struktury, která je ve vodě a organických rozpouštědlech nerozpustná. K jejímu rozkladu dochází za pomoci enzymů (tzv. celuláz), které jsou produkovány bakteriemi a plísněmi. Patří mezi nejrozšířenější stavební polysacharidy rostlin. Tvoří hlavní složku buněčných stěn, zejména dřevních vláken (viz obr. 2.5). V přírodě se nevyskytuje samostatně, ale ve spojení s dalšími polysacharidy (hemicelulózou, ligninem, pektiny), doplněná molekulami bílkovin a dalších látek, které tvoří základ buněčných stěn [6], [23], [24].

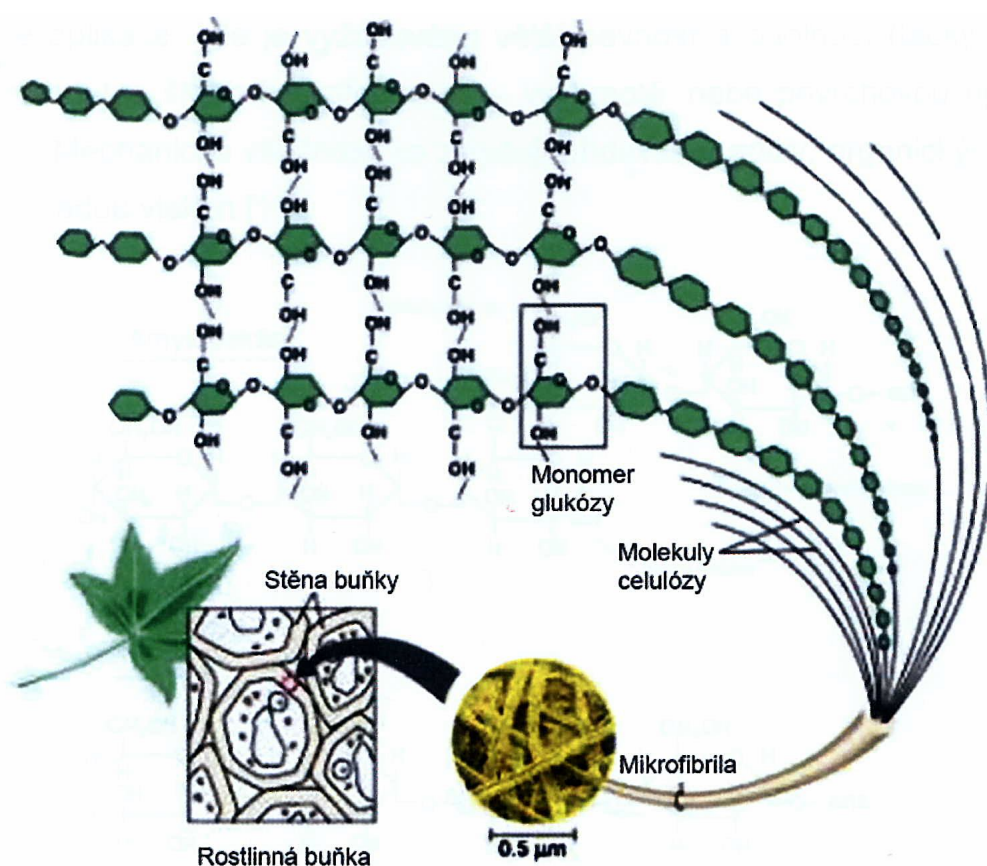
Množství celulózy závisí na druhu rostlin, typu rostlinných buněk a ročním období. V přirozené, téměř čisté formě je obsažena v bavlníkových vláknech, v nichž tvoří asi 90 % jejich hmotnosti. Obsah celulózy ve dřevě je asi 50 % [6]. Čistá celulóza se získává zpracováním dřeva nebo surové bavlny sulfátovým nebo sulfítoým způsobem, při níž dojde k odstranění dalších látek [25].

Primárním zdrojem celulózy pro průmyslové účely jsou rostlinné zdroje, nyní je však značné úsilí zaměřeno na produkci celulózy pomocí bakterií *Acetobacter xylinum*. Tento způsob získávání celulózy v sobě skýtá velký potenciál pro velkovýrobu, neboť široká škála substrátů zahrnující i odpadní látky, mohou být přijaty touto bakterií [26].

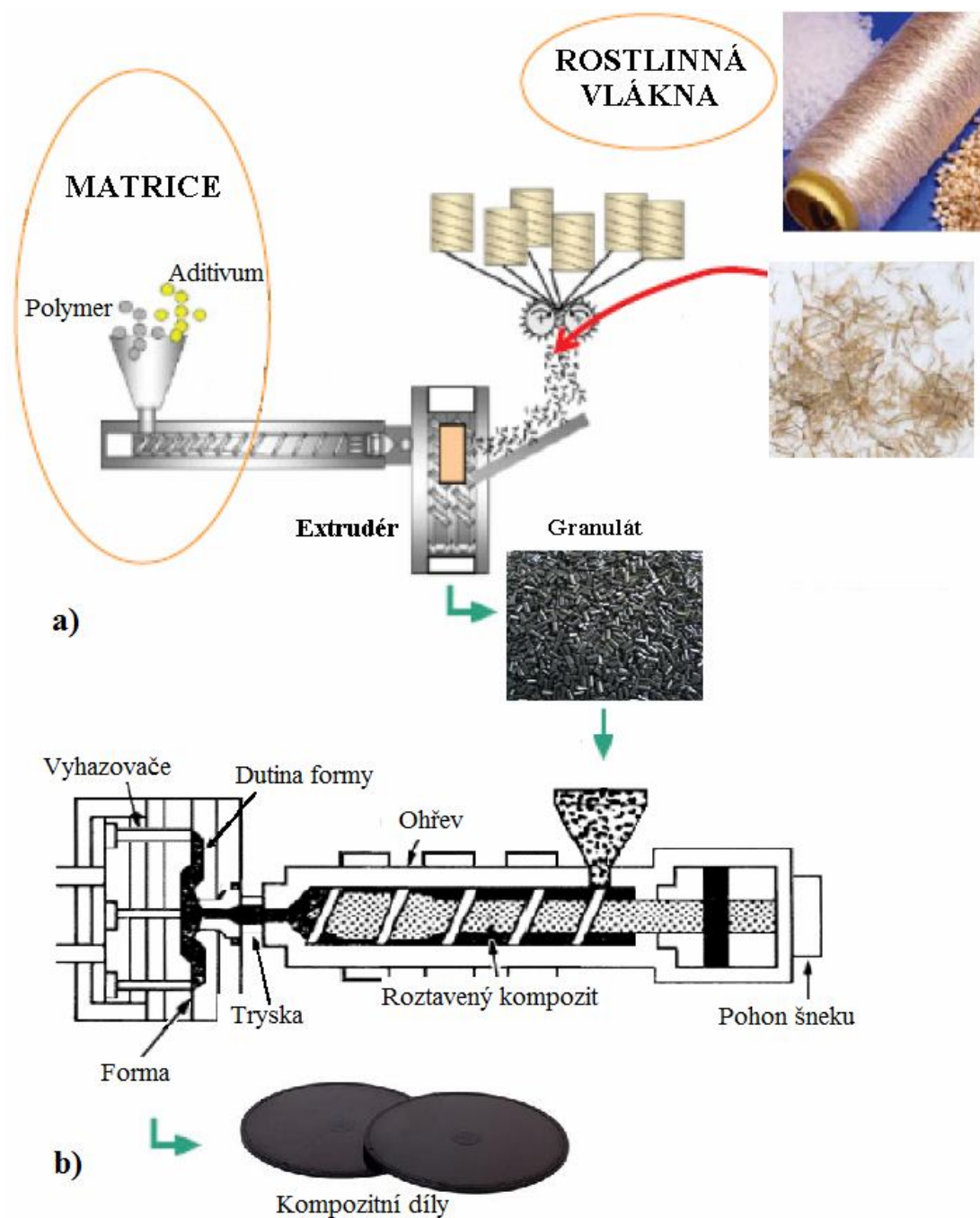
Celulózu je obtížné zpracovávat, neboť má vyšší teplotu tání (260 až 270 °C) než teplotu rozkladu (přes 180 °C). Měrná hmotnost při 20 °C se pohybuje v rozpětí 1530 až 1570 kg/m³. Modifikovaná celulóza se používá při výrobě papíru, textilních tkanin, barev, lepidel, kosmetiky, obalových materiálů a dalších produktů. Vláknina na bázi celulózy, tj. sisal, len, konopí, juta, bavlna, ramie, abaka, dřevná a ananasová vlákna, nalézají uplatnění jako výztuže v kompozitních systémech, přičemž vlákna jsou na povrchu chemicky upravována tak, aby se na rozhraní mezi polymerní maticí a vláknem vytvořily pevné chemické vazby. Rostlinná vlákna jsou vedena

zpravidla do dvoušnekového vytlačovacího stroje, kde jsou mísena s taveninou plastu a vytlačovaná tavenina je následně zpracovávána na granulát (viz obr. 2.6a), z něhož lze např. na vstřikovacích strojích zhotovit požadovaný díl (viz obr. 2.6b). Použití těchto přírodních vláken přidávaných k polypropylenové matici má za následek zvýšení pevnosti, modulu pružnosti, avšak také navlhavost polymerů, které může v případě nedostatečného vysušení materiálu před jeho zpracováním způsobovat povrchové vady na výrobku. Vlastnosti těchto kompozitu, jež jsou anizotropní, závisí na postupu výroby (rozložení vláken, orientaci vláken, distribuci délek, stupeň porušení vláken), na pevnosti a na dalších vlastnostech vláken (např. teplotní vodivosti, roztlačnosti, houževnatosti), na povrchové úpravě vláken (vliv na soudružnost vláken s maticí) a na viskoelastickém chování matrice (v závislosti na teplotě) [6], [27], [28]. Pokud je takový materiál vystaven biologickým účinkům prostředí, dochází nejprve k odbourávání rostlinné výztuže. Tím vzniknou v polymerní matici volné prostory (póry), které mají za následek zvyšování aktivního povrchu materiálu. Pokud je plocha povrchu zvětšená, PP matrice se stává více náchylná všem typům degradace (viz kap. 4.1), včetně biodegradace. V posledních letech byly testovány kompozity na bázi plastifikovaného škrobu, vyztužené různými typy těchto rostlinných vláken. U takto vyrobených kompozitů byla prokázána vysoká kompatibilita mezi oběma polysacharidy, byl zjištěn vysoký nárůst mechanických vlastností a zvýšení teplotní odolnosti [29]. Kompozitní materiály na bázi biodegradovatelných polymerních matic vyztužené rostlinnými vlákny jsou v současné době intenzivně studovány, zejména pro možnost tvorby zcela biodegradovatelných systémů z přírodních obnovitelných zdrojů [6]. Pro základní představu o vlastnostech těchto zcela biodegradovatelných kompozitních systémů jsou v tab. 2.2 až 2.4 uvedeny jejich vybrané mechanické vlastnosti. Dále jsou pro porovnání v tab. 2.5 uvedeny také základní parametry vyztužujících přírodních rostlinných vláken s vlákny skelnými a uhlíkovými. Současným trendem je využití těchto kompozitních materiálů zejména v automobilovém průmyslu na výrobu dílů v interiéru vozidla. Výrobou materiálů na bázi celulózy se zabývá například německá firma FkuR Kunststoff GmbH, která vyvinula materiál pro výrobu vstřikovaných částí pod obchodní značkou Biograde. Tento materiál je významný velmi dobrou zpracovatelností, dobrými mechanickými vlastnostmi a vysokou tepelnou stabilitou, která dosahuje teploty až 115 °C. Biograde může být

vstřikován bez problémů na standardních strojích. Před zpracováním je materiál vysoušen přibližně 4 hodiny při 60 °C. Teplota tání se pohybuje v rozsahu 210 až 230 °C. Tekutá část se nesmí dostat do bodu klidu, neboť materiál má tendenci rychle tuhnout. Proto by měla být při výrobě vysoká vstřikovací rychlost, velmi krátká doba vstřikování i doba ochlazování taveniny. Biograde má široké spektrum použití od předmětů pro stolování, jako jsou příbory a talíře, až po technické součástky [30], [31]. Předměty vyrobené z tohoto materiálu jsou rozložitelné působením půdních mikroorganismů, hub a plísní v prostředí komunálního kompostu (viz kap. 4.1.4.1).



Obr. 2.5 Struktura celulózy a způsob jejího zabudování v rostlině [32]



Obr. 2.6 Výroba biodegradovatelného kompozitu: a) zjednodušené schéma výroby granulátu tvořeného polymerní matricí a přírodními rostlinnými vlákny na vytlačovacím stroji (extrudéru), b) schéma výroby kompozitního dílu na vstřikovací jednotce [28]

Tab. 2.2 Mechanické vlastnosti kompozitních systémů škrob – přírodní vlákna [6]

Typ vláken a jejich obsah [%]	Výrobce/ typ polymeru	Způsob výroby	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v ohybu [MPa]	Modul pružnosti v ohybu [GPa]
Sisal – 15	Novamont/ Mater-Bi	vytlačování	16,8	2,2	-	2,8
Len – 15	Novamont/ Mater-Bi Z101U	vytlačování	20,8	-	-	-
Len – 60	Novamont/ Mater-Bi	vrstvení uspořádaných vláken	78	9,3	-	-
Ramie – 15	Novamont/ Mater-Bi Z101U	vytlačování	25,1	-	-	-

Tab. 2.3 Mechanické vlastnosti kompozitních systémů kyselina polymléčná –
přírodní vlákna [6]

Typ vláken a jejich obsah [%]	Výrobce/typ polymeru	Způsob výroby	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v ohybu [MPa]	Modul pružnosti v ohybu [GPa]
Len – 30	PLLA	vytlačování/ lisování za tepla	70	8,4	-	-
Len – 40	PLA	vstřikování	45 – 68	7,2	-	-
Juta – 40	PLLA	vytlačování	100	9,4	-	-
Abaka – 20	PLA	vstřikování	-	-	110	6,0

Tab. 2.4 Mechanické vlastnosti kompozitních systémů polyhydroxybutyrát – přírodní vlákna [6]

Typ vláken a jejich obsah [%]	Výrobce/typ polymeru	Způsob výroby	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Mez pevnosti v ohybu [MPa]	Modul pružnosti v ohybu [GPa]
Juta – 25	Biopol/D 300G	vytlačování/lisování za tepla	33,6	-	-	-
Ananasová vlákna -30	Zeneca/PHBV	vrstvení/lisování za tepla	55,8	2,25	86,0	2,45
Juta – 40	Biomer/PHB	vrstvení/ohřev pod vakuem	68,0	8,5	-	-
Dřevná vlákna – 18	Biopol/D 400GN	lisování za tepla/granulace	23,0	2,9	-	-

Tab. 2.5 Hustota a hodnoty základních mechanických parametrů vyztužujících přírodních rostlinných vláken v porovnání s vlákny skelnými a uhlíkovými [6]

Typ vlákna	Hustota [kg/m ³]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [GPa]	Poměrné přetržení [%]
Konopné	1,50	550 – 900	30 – 70	1,6
Lněné	1,50	350 – 1500	30 – 80	1,2 – 3,2
Jutové	1,45	200 – 800	10 – 55	1,2 – 1,8
Sisalové	1,33	100 – 850	9 – 38	2,0 – 3,8
Skelné (E – sklo)	2,50	2000 – 3500	70	2,5 – 3,0
Uhlíkové (vysokomodulové)	1,50	2000 – 2100	400	0,5

Lignin

Další důležitou stavební složkou přírodních materiálů je Lignin. Tato amorfnní makromolekulární látka tvoří asi 25 % rostlinné biomasy, což ho řadí na druhou nejčastější organickou sloučeninu na Zemi. Obsažen je především ve střední lamelle rostlinných buněk rozložený napříč buněčnou stěnou mezi vlákny celulózy a hemicelulózy, kde plní funkci tmele zpevňujícího rostlinná pletiva. Zabezpečuje lignifikaci (zdřevnatění) buněčných stěn. Je důležitou stavební složkou dřeva, kde tvoří asi 26 – 35 % hmotnosti. Nejvíce je obsažen ve dřevě stromů, je však též součástí zdřevnatělých pletiv ostatních rostlin. Lignin zvyšuje pevnost dřeva, odolnost buněčných stěn vůči mikroorganismům, a protože je hydrofobní, tak omezuje i průnik vody přes buněčné stěny. Je teplotně nestabilní, rozkládá se při teplotě cca 140 °C, je termoplastický a vyznačuje se absorpcí světla [33], [34].

Díky těmto vlastnostem je používán jako plnivo pro kompozitní materiály, kde snižuje navlhavost, zvyšuje adhezi a pevnost mezi matricí a částicemi plniva [35].

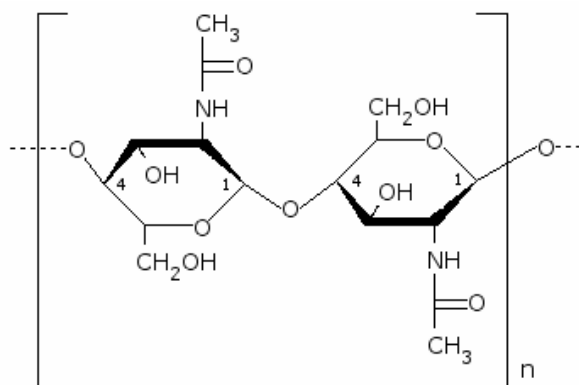
Chitin a chitosan

Dalším z polysacharidů s širokým spektrem využití je chitin - N-acetyl-D-glukosamin (viz obr 2.7). Vyskytuje se v krunýřích mořských živočichů (krabů, korýšů, humrů, měkkýšů a dalších), kde zpevňuje části jejich těla. Nalézt jej můžeme i v buněčných stěnách vyšších hub a plísni nebo ve tkáních hmyzu.

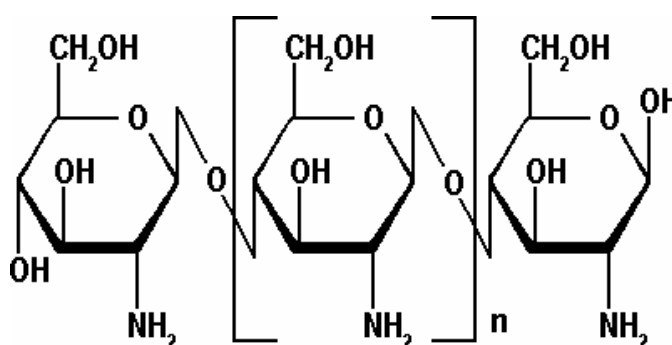
Průmyslově vyráběným derivátem chitinu je chitosan (poly-D-glukosamin), který vznikne odstraněním acetylových skupin - $\text{CH}_3\text{-CO}$ (viz obr. 2.8). Chitosan má vhodnější vlastnosti pro praktické využití. Chitin má malou rozpustnost ve většině běžných organických rozpouštědlech. Naproti tomu chitosan je ve vodě a v některých organických rozpouštědlech rozpustný [36], [37], [38].

Chitin a chitosan nejsou termoplasty, ale po odpaření rozpouštědla z roztoků je možné z nich vyrobit tenké folie či vlákna, která mají dobré mechanické vlastnosti, ale špatně propouštějí kyslík. Polymery na bázi chitinu a chitosanu lze zpracovávat extruzí [6].

Díky svým vlastnostem, jako je snášenlivost s lidskou tkání a biodegradovatelnost, našly tyto polymery uplatnění v lékařství a mnoha průmyslových oborech [36].



Obr. 2.7 Strukturní vzorec chitinu [37]



Obr. 2.8 Strukturní vzorec chitosanu [39]

Kombinací chitinu či chitosanu s jiným polymerem, ať už biologicky rozložitelným či nikoliv, je možné potlačit některé jejich nedostatky a rozšířit tak jejich aplikační možnosti. Příkladem lze uvést směs chitosanu a polyesteru. Kombinace těchto materiálů je využívána například v lékařství pro výrobu ohebných hadiček sloužících k přemostění přerušovaných nervových vláken (viz obr. 2.9). Materiál je tvořen tkaninou z mikroskopicky tenkých vláken chitosanu a biodegradovatelného polykaprolaktonu. Použití samotného chitosanu by nebylo vhodné, neboť ve vlhku nabobtnává a ztrácí pevnost. Naproti tomu polykaprolakton je pevný, ale má vodoodpudivý povrch, což není vhodný podklad pro růst buněk. Správným poměrem obou materiálů a pomocí elektrostatického zvlákňování vzniká materiál, který je biokompatibilní, teplotně stabilní, odolný vůči deformacím a mechanické destrukci, ale také zároveň dostatečně ohebný, plastický a měkký, a je svojí strukturou podobný pojivové tkáni, která obklopuje buňky v lidském těle [38].



Obr. 2.9 Schéma použití propojovací trubičky na přemostění rozsáhlejší trhliny [38]

2.1.2 Proteiny

Proteiny (bílkoviny) jsou vysokomolekulární biopolymery dvaceti, resp. jednadvaceti různých L- α -aminokyselin, které jsou mezi sebou pospojovány peptidovými vazbami za vzniku lineárních polypeptidových řetězců. Relativní molekulová hmotnost proteinu je 10^3 až 10^6 . Rozklad probíhá za pomoci enzymů, které proteiny štěpí na jednotlivé aminokyseliny.

Proteiny tvoří základ všech živých organismů a jsou konstruovány tak, aby plnily různé funkce: stavební (kolagen, elastin, keratin), transportní a skladovací (hemoglobin, transferin), zajišťující pohyb (myosin, aktin) a další funkce katalytické, regulační, řídící, ochranné a obranné.

Proteiny rozdělujeme podle původu na živočišné (kasein, keratin, kolagen, želatina) a rostlinné (z brambor, kukuřice, pšenice nebo soji) [40], [41].

Kolagen a želatina patří k nejznámějším živočišným proteinům. Kolagen je ve vodě nerozpustný, vykazuje relativně dobrou tuhost a tvoří 25 až 35 % proteinů v těle savců. Má dobrou odolnost vůči enzymům, vysokou mechanickou pevnost, neobsahuje toxické ani karcinogenní látky, což ho předurčuje zejména pro biomedicínské aplikace. Hydrolyzát kolagenu se používá pro výrobu biodegradovatelných filmů a obalů [6], [42], [43]. Želatina je velmi čistý a jemný klíh vyrobený částečnou hydrolyzou kolagenu, která se získává vyvařením při teplotě kolem 60 °C ze šlach, kůže, kostí, chrupavek a dalších jatečních odpadů bohatých na kolagen. Vykazuje vysokou rozpustnost v horké vodě, ale má i další výhody jako resorbovatelnost přímo v organismu. Její fyzikálně chemické vlastnosti mohou být dobře modifikovány. Želatina se dnes nejvíce používá pro zapouzdřování léků, ale i pro nejrůznější biomedicínské aplikace [6], [44], [45]. Dalšími možnými proteiny jsou kasein z kravského mléka, pšeničný gluten nebo kukuřičný zein, který je

termoplastický, ve vodě nerozpustný a odolný vůči mikrobiálnímu působení. Vyrábí se z něho vlákna, která jsou pevná, odolná vůči tukům a mohou se prát a barvit [6].

V technické praxi jsou proteiny, po polysacharidech, druhým nejvíce využívaným biopolymerem ve funkci biodegradabilního plniva v plastech. Pro mísení se syntetickými polymery se využívá nejrůznějších typů proteinů. Příkladem biologicky rozložitelné směsi je kombinace pšeničného glutenu s alifatickými polyestery. Směsi mají dobré fyzikální a termické vlastnosti. Jako další lze uvést směs složenou ze sojového proteinu a polyfosfátů s cílem zvýšit afinitu k vodě [35]. Dalšími zajímavými materiály jsou směsi kolagenového hydrolyzátu a polyvinylalkoholu. Kolagenový hydrolyzát je získáván dvoustupňovou enzymovou hydrolýzou, resp. kyselou hydrolýzou pomocí H_2SO_4 z chromocíněných postružin za atmosférického tlaku s následným oddělením chromu a tuhých částic [46], [47]. Ze směsi se vyfukováním připravují folie, které mají dobré mechanické vlastnosti srovnatelné s čistým PVA a jsou relativně dobře biologicky rozložitelné [35].

Proteiny nacházejí uplatnění například i jako pojivo pro slévárenské písky k výrobě jader. Výhodou oproti běžně používaným materiálům je, že během odlévání nevznikají žádné toxické látky, vytloukání jader je snadnější a navíc mají excelentní povrch. Slévárenský písek je možné opět použít, neboť pojivo se působením vody snadno rozpouští během několika minut [48].

2.1.3 Polyestery produkované mikroorganismy

Polyestery produkované mikroorganismy jsou přírodní polymery, které produkuje řada bakterií (např. *Bacillus megaterium* nebo *Alcaligenes eutrophus*) jako zásobní zdroj uhlíku a energie za nepříznivých růstových podmínek. Zdrojem uhlíku jsou sacharidy, alkoholy, rostlinné a živočišné oleje a tuky nebo organické kyseliny. Polyestery se v buňkách akumulují ve formě oddělených granulí (viz obr. 2.10), jejichž velikost a množství závisí na druhu bakterie. Mezi polyestery produkované bakteriemi patří polyhydroxyalkanoáty (PHA), do kterých se řadí polyhydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyvalerát (PHV), polyhydroxyhexanoát (PHH) a kopolymery polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) a polyhydroxybutyrát-hexanoát (PHBH).



Obr. 2.10 Bakterie obsahující granule PHA [49]

Přírodní polyestery je možné vyrábět také fermentačním způsobem v bioreaktorech, kde jsou nastaveny ideální podmínky (teplota, živiny, pH prostředí atd.) tak, aby vhodné bakteriální kultury byly schopny dodat maximální produkci polymeru. Po dosažení požadovaného objemu polymeru je produkt z bakterií extrahován a čištěn. Tento způsob výroby je značně finančně náročný. Důvodem jsou drahé živiny pro bakterie, izolace a čištění produktu [50].

Další možnou cestou je pěstování transgenních rostlin (řepka olejná, brambory, sója atd.), kdy se pomocí metod genového inženýrství přenesou bakteriální geny produkující PHA. Dojde tak ke snížení nákladů za uhlíkatý substrát, který si rostlina sama produkuje. Tato technologie tedy může výrazně snížit ceny PHA, a to až tak, že materiály budou moci cenou konkurovat fosilním materiálům (viz tab. 2.6).

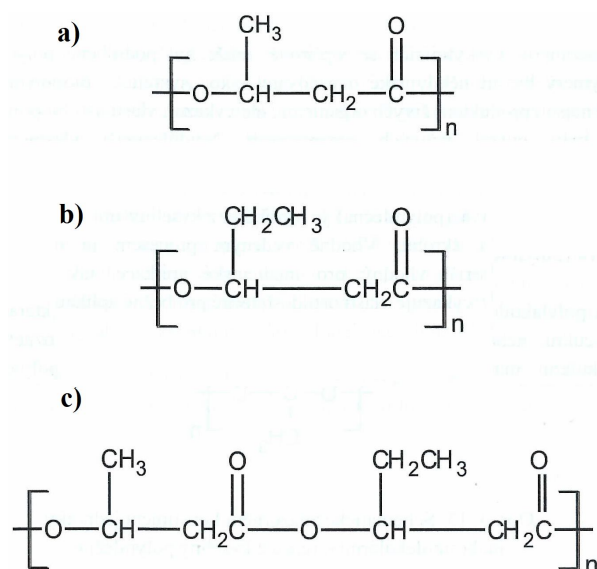
Obecně je snahou nalézt takové alternativy výroby, které sníží finanční náročnost tohoto polymeru, a které nejsou částí lidského potravinového řetězce [49].

Tab. 2.6 Porovnání cen PHA a PP [49]

Plast	Cena [US \$/Kg]
PHA vyrobený fermentačním způsobem	2 – 4
PHA vyrobený pomocí transgenních rostlin	cca 1
PP (polypropylen)	0,185 – 0,2

Nejvíce využívaným polyhydroxyalkanoátem je polyhydroxybutyrát (PHB) (viz obr. 2.11a). Polyhydroxybutyrát má podobné mechanické vlastnosti jako polypropylen, ale na rozdíl od něj je v přírodě dobře biologicky rozložitelný. PHB má vysokou molární hmotnost (až $1,3 \cdot 10^7$ g/mol), teplota tání je 180 °C a teplota

skelného přechodu 0 °C. Je odolný vůči UV záření a oxidaci, ve vodě nerozpustný a částečně odolný vůči hydrolýze. Je to tuhý materiál s dobrými bariérovými vlastnostmi, zejména vůči vlhkosti. Nevýhodou je, že se poblíž svého bodu tání rozkládá, a tak jej lze jen obtížně tavit a zpracovávat. Tento problém lze odstranit kopolymerizací s jiným monomerem, např. polyhydroxyvalerátem (PHV) (viz obr. 2.11b). Vzniklý kopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) má široký rozsah hodnot mechanických vlastností (viz obr. 2.11c). V závislosti na obsahu hydroxyvalerátu může PHBV vykazovat fyzikální a zpracovatelské vlastnosti, které se podobají polyethylenu nebo polypropyleny – polymer může být křehký až elastický a dále modifikovatelný řadou aditiv. PHBV je termoplastický materiál, který je možné zpracovávat vstřikováním, extruzí, zvlákňováním, odléváním, vyfukováním a tvářením za tepla. K biologickému rozkladu dochází v půdě, sladké i mořské vodě a v kompostu. Rozklad probíhá působením bakterií nebo hub, které se usazují na povrchu polymeru a vylučují enzymy porušující polymer. Uplatnění nachází v medicíně při výrobě řízeně uvolňovaných léčiv a chirurgických nití, ale i v obalovém průmyslu jako alternativa ke konvenčním plastům [6], [50], [51].



Obr. 2. 11 Schématické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce a) polyhydroxybutirátu (PHB), b) polyhydroxyvalerátu (PHV) a jejich kopolymeru c) polyhydroxybutirátu-valerátu (PHBV) [6]

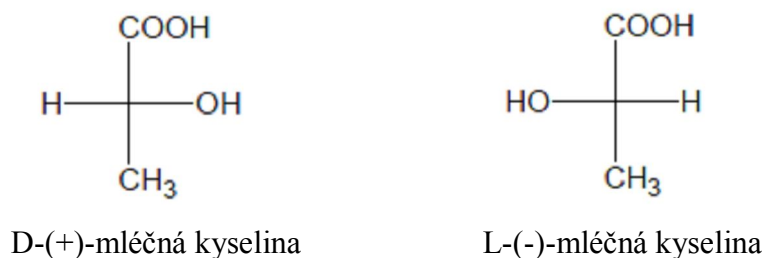
2.2 Speciální „syntetické“ biopolymery získávané chemickými syntézami z přírodních monomerů

Přírodním zdrojem této skupiny biopolymerů je nízkomolekulární kyselina mléčná a glykolová získaná z přírodních rostlinných cukrů technikou bakteriální fermentace (kvašením). Následnou polymerizací těchto kyselin vzniká vysokomolekulární kyselina polymléčná (PLA) a kyselina polyglykolová (PGA). Jistou zvláštností je, že obě tyto kyseliny lze připravit i z minerálních zdrojů.

Kyselina polymléčná (Polylaktidová) - PLA

Polymer PLA je termoplastický, alifatický polyester vyráběný z kyseliny mléčné (laktidu), kterou získáváme např. mikrobiální fermentací přírodních rostlinných cukrů, jenž jsou obsaženy v kukuřici, bramborách, cukrové řepě, odpadních rostlinných pletivách a dalších. Produktem fermentace je oligomer, který se katalyticky dimerizuje na produkt vhodný k polymeraci [52], [53].

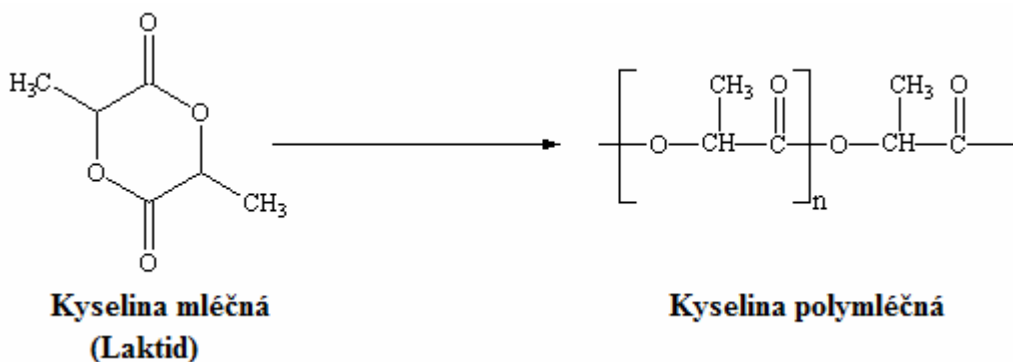
Kyselina mléčná ($\text{CH}_3\text{-CH(OH)-COOH}$) existuje ve dvou optických stereoisomerech D(+) a L(-) (viz obr. 2.12). Obecně se tyto stereoisomery nazývají enantiomery. Znaménka (+) a (-) vyjadřují směr otáčení polarizovaného světla, kdy D(+) značí pravotočivý a L(-) levotočivý stereoisomer. Směsi obou isomerů v poměru 1:1 (tzv. racemát) se značí DL nebo symbolem (\pm) [54]. Oba isomery mají vliv na stupeň krystalinity a bod tání, který je u (L)PLA s 96 % optickou čistotou (96 % L isomeru) 180 °C. S rostoucím množstvím D isomeru v polymeru se snižuje krystalinita, což má za následek hlavně snížení teploty tání a skelného přechodu a naopak velice nepatrný nárůst hustoty. Při obsahu D isomeru větším jak cca 12,5 % je polymer téměř zcela amorfni. Poměrem L a D isomerů lze také regulovat rychlost rozkladu polymeru, neboť právě stupeň krystalinity má do jisté míry vliv na rychlost biodegradace (viz kap. 4.1.4). Kyselina mléčná získaná fermentací je z 99,5 % pouze L forma, je tvořena bezbarvými krystalky, které se snadno rozpouští [55], [56], [57].



Obr. 2.12 Fischerovy vzorce kyseliny mléčné [54]

PLA je možné vyrobit několika metodami [57]:

- Přímou kondenzační polymerizací
- Azeotropní kondenzací
- Polymerizací dimeru kyseliny mléčné (laktidu) s následným otevřením kruhu (viz obr. 2.13)

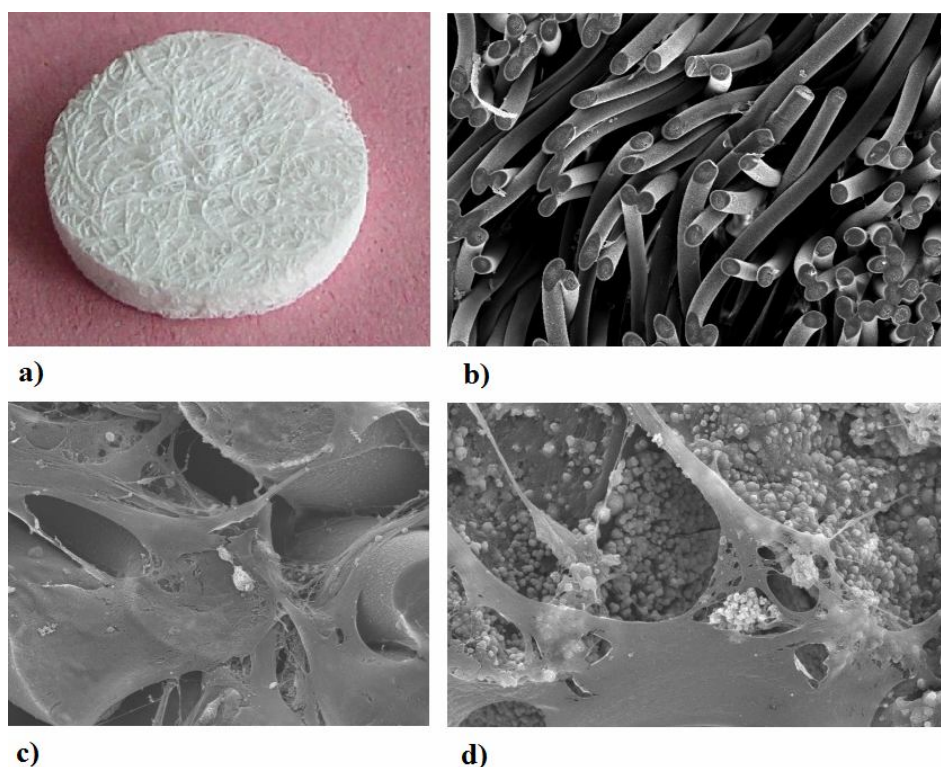


Obr. 2.13 Polymerizace dimeru kyseliny mléčné s otevřením kruhu [53]

PLA je možné zpracovávat na konečný produkt standardními technologickými procesy pro termoplasty, a to lisováním, vstřikováním do forem, vyfukovacím vytlačováním a především vytlačováním jako fólie, které se snadno tepelně tvarují. V neposlední řadě lze PLA použít i pro výrobu vláken, ať už z taveniny či roztoku. Před zpracováním je důležité z polymeru odstranit vlhkost sušením. Teplota pro vstřikování a vytlačování je udržována pod 200 °C, aby nedošlo k teplotní degradaci materiálu a teplota pro tvarování fólií je v rozmezí 80 až 110 °C [6], [57].

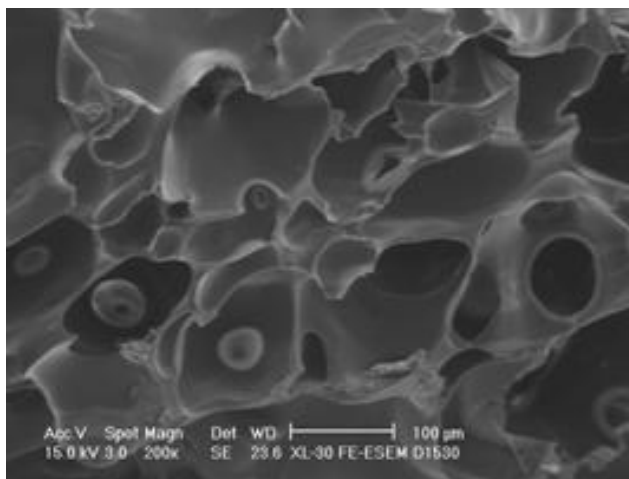
PLA materiál má dobré mechanické vlastnosti blízké polyolefinum. Je poměrně vysoce transparentní, nerozpustný ve vodě, odolný vůči vlhkosti, tukům a olejům, vyznačuje se také dobrou odolností vůči UV záření a vysokou propustností

pro plyny, což je výhodou pro balení potravin, ale nevhodné k balení sycených nápojů. Omezením materiálu je jeho nízká teplota skelného přechodu cca 45 °C, která omezuje jeho aplikace za vyšších teplot. PLA materiál může být také použit na výrobu spotřebního zboží, jako jsou přístroje, tácky nebo nápojové kelímky pro rychlé občerstvení, avšak objevují se také aplikace PLA v elektronice. Např. společnost Fujitsu vyrábí počítačové klávesnice, Sony produkuje walkman obsahující 85 % PLA. Pro své dobré mechanické vlastnosti a dobrou snášenlivost v lidském těle se využívá v lékařském průmyslu, například k výrobě obvazů, samovstřebatelných chirurgických nití nebo jako podpůrný materiál pro růst lidských buněk (viz obr. 2.14) [55], [56], [58], [59], [8]. Materiály vyrobené z PLA jsou zcela degradovatelné pouze za podmínek komunálního kompostování, neboť k rozkladu dochází až při vyšších teplotách (nad 60 °C) [8]. Nevýhodou je, že při rozkladu vznikají kyselé produkty, které snižují pH, což může vést k poklesu míry mikrobiálního oživení v kompostu, a tím ke zpomalení požadovaného degradačního procesu [55], [60].



Obr. 2. 14 Lidské kostní buňky rozrůstající se na PLA membráně a dávající základ nové kosti: a) slisovaná vlákna, b) uspořádání vláken, zobrazeno pomocí SEM, c) vlákna po třech dnech kultivace s buňkami kostní dřeně, d) porostlá vlákna po šesti týdnech kultivace s buňkami kostní dřeně [61]

Za účelem zlepšení vlastností může být kyselina mléčná kopolymerizována s kyselinou glykolovou a kaprolaktonem nebo mísená s dalšími polymery [6], [8]. Kopolymer PLGA složený z nízkomolekulárních polymerů kyseliny mléčné a glykolové se v některých případech jeví jako vhodnější materiál pro růst kmenových a málo diferencovaných buněk, než samotný homopolymer PLA. Mohlo by se jednat o materiál, který bude základem prefabrikátů, které se budou osazovat vhodným typem buněk, aby daly vznik náhradním dílům šitým na míru pro celou řadu našich porouchaných nebo poničených tkání. Příkladem je pěnový materiál, který má strukturu podobnou té, jakou mají plicní sklípky. Vědci na této pěně kultivují buňky z plicní tkáně fétů a doufají, že se jim podaří získat funkční plicní tkáň (viz obr. 2.15) [62].



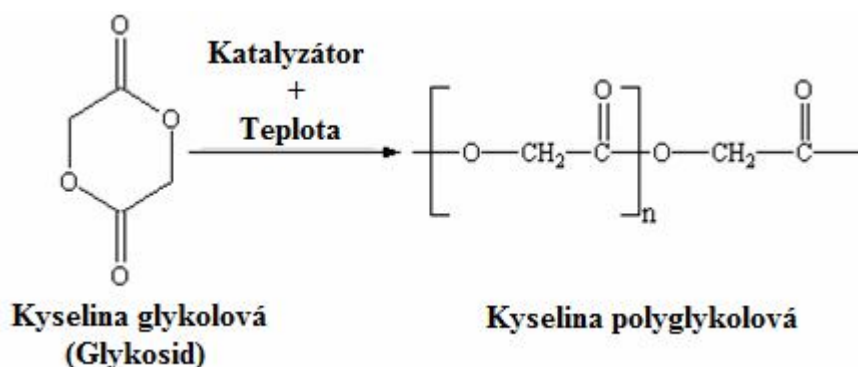
Obr. 2.15 Pěnový materiál z PLGA se strukturou podobnou plicním sklípkům vhodný pro kultivaci buněk z plicní tkáně [62]

Předmětem současného výzkumu jsou i směsi kyseliny polymléčné a polyhydroxylalkanoátu, které mají větší hodnotu odolnosti proti prodloužení při přetržení než jednotlivé homopolymery. Dalšími komerčně zajímavými materiály jsou směsi PLA s přírodními rostlinnými vlákny, např. s bombajským konopím (kenafem), které se využívají v automobilovém průmyslu i při jiných aplikacích. I celulosová vlákna se dají použít coby plnivo. Ty zvyšují tvrdost a tepelnou odolnost až o 10 °C. Často se také používají různá aditiva, zejména antistatika, biodegradovatelné organické pigmenty, inkousty, nátěry apod. Směsi PLA jsou vhodné jak pro flexibilní (10 – 30 % PLA) tak pro rigidní (40 – 70 % PLA) aplikace zahrnující filmy, teplem tvářené vstřikované i vyfukované díly. Tyto směsi mají

oproti 100 % PLA mnohé výhody, např. nejsou křehké za nízkých teplot, mají lepší bariérové vlastnosti vzhledem k O₂ a CO₂, rychleji krystalizují, mají o něco vyšší teploty použití a snadněji se zpracovávají [8], [57].

Kyselina polyglykolová - PGA

Polyglykolová kyselina je termoplastický, lineární alifatický polyester vyráběný z kyseliny glykolové, kterou můžeme získat fermentací např. z cukrové třtiny. PGA se vyrábí podobným způsobem jako PLA, tedy např. polymerizací dimeru kyseliny glykolové (glykosidu) s následným otevřením kruhu (viz obr. 2.16). PGA má vysoký stupeň krystalinity v rozmezí 45 % až 75 % a poměrně vysokou hustotu 1,5 kg/m³ až 1,7 kg/m³. Teplota skelného přechodu je cca 36 °C a teplota tání cca 225 °C. Ve většině organických rozpouštědlech je nerozpustná, ale je vysoce citlivá k působení vody a tedy k hydrolyze. Může být zpracovávána vstřikováním a vytlačováním. Mechanické vlastnosti tohoto materiálu jsou velmi dobré, především pevnost a modul pružnosti. Uplatnění nachází zejména v lékařství pro výrobu speciálních implantátů, chirurgických šicích potřeb a pro řízené uvolňování léčiv. Rychlost degradace PGA, která oproti PLA probíhá mnohem rychleji (viz tab. 2.7), závisí na molekulové hmotnosti, krystalinitě, pH a teplotě prostředí. Například stehy vyrobené na bázi PGA ztrácí vlivem biodegradace asi 50 % pevnosti po 2 týdnech a 100 % pevnosti po 4 týdnech. K úplnému rozkladu dochází za 3 až 6 měsíců. Kopolymerizací lze rozšířit rozsah vlastností tohoto polymeru. Například kopolymer DL-PLA/GA složený z racemátu kyseliny mléčné (DL-LA) a kyseliny glykolové (GA) degraduje rychleji než jeden či druhý homopolymer (viz tab. 2.7) [6], [53], [57].



Obr. 2.16 Polymerizace dimeru kyseliny glykolové s otevřením kruhu [53]



Tab. 2.7 Vliv složení kopolymeru DL-PLA/GA na jeho vlastnosti a dobu degradace [53]

Polymer	Teplota tání [°C]	Teplota skelného přechodu [°C]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Čas degradace [měsíce]
PGA	225 – 230	35 – 40	7000 – 8400	6 až 12
(L)PLA	175 – 180	60 – 65	2700	více než 24
DL-PLA	Amorfni	55 – 60	1900	12 až 16
DL-PLA/PGA (80/25)	Amorfni	50 -55	2000	5 až 6
DL-PLA/GA (75/25)	Amorfni	50 – 55	2000	4 až 5
DL-PLA/GA (65/35)	Amorfni	45 – 50	2000	3 až 4
DL-PLA/GA (50/50)	Amorfni	45 – 50	2000	1 až 2

3 Přehled vybraných vlastností některých biopolymerů, zpracovatelských způsobů a možností využití

V uvedených kapitolách 2.1 a 2.2 byly charakterizovány biopolymery získávané z přírodních zdrojů, jenž se liší svými aplikačními možnostmi, vlastnostmi i způsobem jejich zpracování, které jsou přehledně, pro průmyslově nejrozšířenější typy, uvedeny v tab. 3.1 až tab. 3.3.

Tab. 3.1 Průmyslově nejrozšířenější druhy biopolymerů, jejich možnosti využití a výrobci [6], [21], [31]

Typ polymeru	výhody	nevýhody	možné aplikace	výrobci materiálů/materiál
Škrob	nízká cena rychlý proces biodegradace	špatné mechanické vlastnosti hydrofilní	pěnové materiály fólie tašky odlévané součásti	Novamont/Mater Bi Plantic Technologies/plantic Rodenberg/Solanyl Biotec/Bioplast National Starch/Eco Foam
Celulóza Acetát celulózy	vysoká pevnost odolný vůči vodě	obtížně zpracovatelné malá schopnost biodegradace	kompozity vláknité desky	UCB/Natureflex Mazzucchelli/Bioceta FKUR/Biograde Estman/Tenit IFA/Fasal
Polymery na bázi ligninu	vysoká pevnost	křehké nízká schopnost biodegradace	kompozity adheziva kompatibilizátory	Dow U Delaware
Polymery na bázi kolagenu a želatiny	vysoká pevnost	obtížně reprodukovatelné vlastnosti	fólie	-
Polyhydroxyal kanoáty	rychlý proces biodegradace odolný vůči vodě	vysoká cena	odlévané součásti	Biomer/Biomer Metabolit/Biopol Procter and Gamble/Borax Tianan Biologic/Enmat
Kyselina polymléčná	vysoká pevnost	křehké	vstřikování výroba vláken	Cargill-Dow/Nature Works, Eco Mitsui Chemicals/Lacea FKUR/Bio-Flex, Fibrolon
Kyselina polyglykolová	vysoká pevnost	křehké rozpustné ve vodě	vlákna šicí materiál	Davis and Greck Ethicon

Tab. 3.2 Vybrané fyzikální a mechanické hodnoty některých biopolymerů [6]

Polymer	Teplota skelného přechodu [°C]	Teplota tání [°C]	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Modul pružnosti v tahu [MPa]	Prodloužení v tahu při přetržení [%]
Škrob	-	110 – 115	35 – 80	600 – 850	580 – 820
Celulóza	-	-	55 – 120	3000 – 5000	18 – 55
PHB	0	140 – 180	25 – 40	3500	5 – 8
PHV	-30 – 110	70 – 170	18 – 24	700 – 1800	3 – 25
PHBV	0 – 30	100 – 190	25 – 30	600 – 1000	7 – 15
PLA	40 – 70	130 – 180	48 – 53	3500	30 – 240
PGA	35 – 40	225 – 230	890	7000 – 8400	30

Tab. 3.3 Přehled zpracovatelských způsobů používaných při výrobě předmětů z vybraných přírodních polymerů [6]

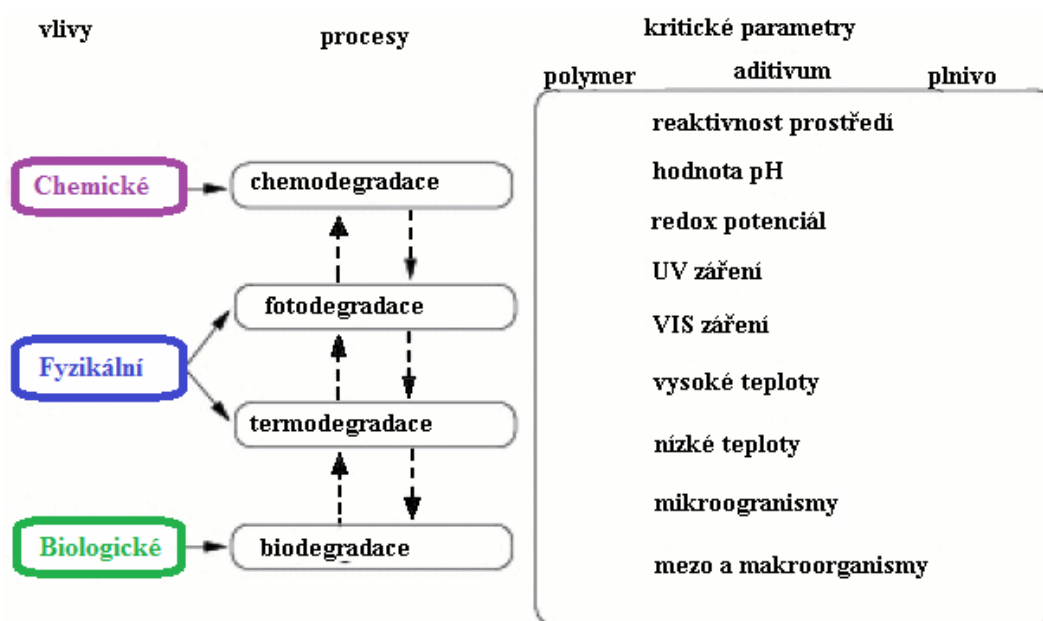
Typ polymeru	Vstřikování	Vytlačování (extruze)	Odlévání	Vyfukování	Zvláknění	Tvarování za tepla
Škrob	•	•	•	-	-	-
Škrob + PVA	•	•	•	•	•	-
Škrob + acetát celulózy	•	•	-	•	-	•
Celulóza	•	•	-	•	-	-
PLA	•	•	-	•	•	•
PHB	•	•	•	•	-	•
PHBV	•	•	•	•	•	•

4 Biologická rozložitelnost biopolymerů

Biopolymery jsou v přírodě snadno biologicky rozložitelné (biodegradovatelné), přičemž jejich schopnost podléhat biologickému rozkladu je dána chemickou stavbou, která vytváří předpoklad možného **hydrolytického** nebo **oxidačního** štěpení makromolekul. Míra biologického rozkladu je ovlivňována chemickou modifikací biopolymeru, která se v technické praxi provádí, neboť většina biopolymerů tak, jak v přírodě vzniká, nemá dostatečné vlastnosti pro jejich technické aplikace. Čím větší je stupeň chemické modifikace biopolymerů, tím obtížněji pak podléhají biologickému rozkladu [63]. Nejen chemické složení, ale i prostředí, ve kterém degradace probíhá, má značný vliv na stupeň a rychlost biologického rozkladu [6].

4.1 Způsoby degradace biopolymerů

Degradace je nevratný proces, při kterém dochází ke změně fyzikálních, chemických a mechanických vlastností polymerů, způsobený rozkladnými procesy [6]. Biodegradovatelné materiály degradují především v důsledku působení biologických vlivů na materiál, ale také v důsledku chemických a fyzikálních vlivů (včetně jejich vzájemné kombinace), které jsou běžné u standardních polymerů [64]. Mezi rozkladné procesy polymerů patří biodegradace, fotodegradace, oxidace, chemodegradace a termická degradace (viz obr. 4.1) [70].



Obr. 4.1 Typy degradací a jejich kritické parametry [64]

Každá degradační reakce probíhá následujícím způsobem [64]:

1. Povrch polymeru je vystaven světelnému záření, teplotě, chladu, chemickým sloučeninám nebo mikroorganismům.
2. Narušení povrchu polymeru a difúze prostředí dovnitř polymeru.
3. Reakce prostředí a polymeru.
4. Difúze reakčních produktů na povrch polymeru.
5. Uvolňování reakčních produktů z povrchu polymeru do prostředí.
6. Rozklad polymeru

4.1.1 Chemodegradace

Chemodegradace je proces, který využívá prostředí jako zdroj chemicky účinných látek indukujících degradaci polymeru, většinou v kombinaci s nějakým dalším vlivem (fyzikálním, biologickým). Chemodegradace je účinná především u polymerů, které mají ve svém řetězci zavedeny hydroxylové, karboxylové, acetátové a jiné funkční skupiny. Obecně lze říci, že čím více je na molekule polymeru funkčních skupin, tím snadněji u nich může probíhat degradace [64].

4.1.2 Fotodegradace

Dopadající sluneční záření, které tvoří asi 5 % ultrafialového záření o vlnové délce $\lambda = 280 - 400$ nm, je jednou z hlavních příčin degradace. Světelné záření dopadající na povrch polymeru může být zčásti odraženo, rozptýleno nebo absorbováno. Schopnost absorpce záření polymerem závisí na vlnové délce záření a na chemické struktuře polymeru. Např. proteiny absorbují záření o vlnové délce $\lambda = 250 - 310$ nm. Pro každý polymer v závislosti na jeho složení existuje určitá vlnová délka světla, kterou je polymer schopen absorbovat. Absorbci světelného záření se zvětší obsah energie makromolekuly a začnou probíhat fotochemické děje vyvolané UV zářením, které mohou způsobit:

- Štěpení řetězců makromolekul, které je nahodilé a charakterizované ostrým poklesem délky řetězce. Vzniká zanedbatelné množství monomerů nebo velmi krátkých řetězců. V dalších fázích může dojít až ke tvorbě monomeru či nízkomolekulárních produktů.

- Sítování, které se v počátečních fázích projeví růstem střední průměrné relativní molekulové hmotnosti, později je polymer nerozpustný a v rozpouštědlech botná, stává se také křehkým.
- Přeměnou funkčních skupin nebo tvorbou nových skupin.

Ultrafialové záření působí na polymery většinou v prostředí, kde je obsažen kyslík. Současné působení obou faktorů na polymer urychluje proces degradace výrazněji, než působení samotného ultrafialového záření nebo samotného kyslíku. Světelné záření výrazně urychluje vznik radikálů, které pak podléhají oxidačním reakcím – fotooxidaci. Např. celulóza absorbuje záření v oblasti o vlnových délkách $\lambda = 340 - 400$ nm. Energie tohoto záření nepostačuje k roztržení vazeb uhlík-kyslík nebo uhlík-uhlík, ale může uvést makromolekulu celulózy do takového stavu, ve kterém reaguje s kyslíkem [65].

4.1.3 Termodegradace

Termická degradace je proces, při kterém dochází k rozkladu polymeru účinkem tepla. K rozkladu může docházet v atmosféře, ve které je obsažen kyslík nebo ve vakuu, tedy bez přítomnosti dalších degradačních vlivů. Jsou-li polymery vystaveny působení teplot v atmosféře obsahující kyslík, podléhají termooxidaci. Vysoké teploty působí jako katalyzátor oxidačních reakcí, významně urychlují vznik radikálů, které dále reagují s kyslíkem [13], [65]. Při termické degradaci je převažujícím činitelem teplota, která má na polymery vliv chemický a fyzikální. Tyto vlivy se podílejí na rozrušování chemických vazeb a na změně konformace molekul. Obecně platí, že k roztržení molekuly dojde v místě nejslabší vazby. Se zvyšujícím se stupněm teploty se zvyšuje stupeň desintegrace molekuly polymeru. Sloučeniny obsahující aktivní skupiny odštěpují při zahřívání nízkomolekulární produkty [66].

4.1.4 Biodegradace

Biodegradace je proces chemické degradace, při kterém dochází k rozkladu organické hmoty prostřednictvím působení biologických organismů, mezi něž patří mikroorganismy (bakterie, houby, plísně, kvasinky a řasy) a jejich enzymy, ale i makroorganismy (mnohonožky, stonožky, brouci, červi, žížaly atd.), které též mohou určitým způsobem přispívat k této degradaci. Probíhá-li degradace za přítomnosti

kyslíku, jedná se o **aerobní** biodegradaci, není-li přítomen kyslík, potom hovoříme o biodegradaci **anaerobní** [6]. Tyto dvě možnosti biodegradace mohou probíhat v půdním i vodním prostředí [32]. Biodegradaci lze obecně popsat dvěma vzájemně se prostupujícími fázemi, a to [6], [67]:

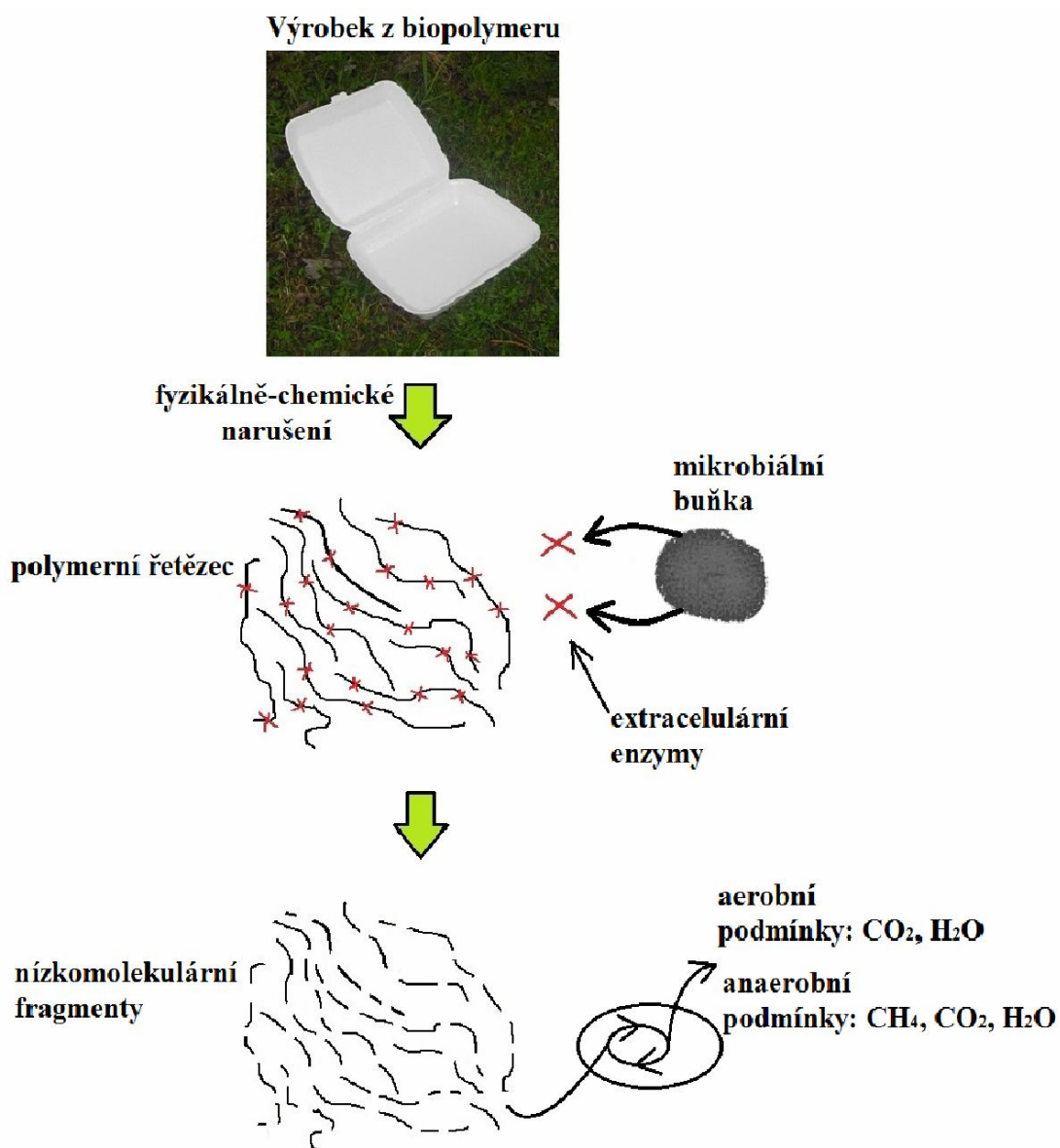
- Biopolymer je během své aplikace vystavován mnoha působícím vlivům – např. mechanickému namáhání, UV záření, teplotě, vodě, kyslíku atp. Během tohoto působení mohou mikroskopické houby a bakterie, či jiné organismy (žížaly, hmyz popř. hlodavci) také degradovat materiál (biofragmentovat). Tato první fáze je velmi užitečná, neboť napomáhá k vytvoření vyššího počtu menších oligomerních částic, a ty se poté stávají přístupnější pro působení mikroorganismů, tedy podmiňuje druhou fázi;
- Mikroorganismy napadají polymerní materiál a převádějí jej na meziprodukty, které jsou následně asimilovány buňkami na výsledné produkty - CO_2 (aerobní podmínky) nebo CH_4 (anaerobní podmínky), vodu a biomasu.

Mikroorganismy, které se podílejí na procesu biodegradace, vyžadují pro svou existenci specifické podmínky. Proto je proces biodegradace závislý na podmínkách prostředí [68]. Mezi nejdůležitější faktory prostředí ovlivňující životní děje mikroorganismů patří dostupnost vody a živin, dále teplota, pH, přítomnost kyslíku, vliv záření, přítomnost toxických látek a také vliv jiných organismů [69]. Při extrémně nevýhodných podmínkách organismus odumírá a proces biodegradace se prakticky zastavuje [6].

Primární požadavek pro biodegradační proces je, že polymerní řetězec musí obsahovat vazby, které jsou náchylné k enzymatické hydrolýze nebo oxidaci. Další faktory, které ovlivňují biodegradační proces, jsou hydrofilita, hydrofobita, molekulární hmotnost, morfologie a ohebnost polymerních řetězců. Charakter rozvětvení a prostorové uspořádání polymerních řetězců mohou do značné míry ovlivnit schopnost biodegradace, neboť působení enzymů je od jisté míry prostorově podmíněné. Polysacharidy a proteiny jsou dobré látky pro enzymatické napadení díky jejich hydrofilní povaze [6], [70].

Princip biodegradace způsobený mikroorganismy, resp. extracelulárními enzymy jimi produkovány, vyjadřuje obrázek (viz obr. 4.2). Účinkem těchto enzymů na

polymerní řetězec dojde k jeho rozštěpení na kratší polymerní segmenty (oligomery, dimery nebo monomery), které jsou již snáze transportovány do buněk mikroorganismů a posléze využity jako zásoby uhlíku a energie. Tento proces se nazývá „depolymerizace“. V mikrobiálních buňkách degradace pokračuje až do stádia mineralizace, tedy rozkladu na oxid uhličitý, vodu a zbytkovou biomasu. Mineralizace je dokončena, je-li i organický zbytek (biomasa) spotřebován a veškerý uhlík je převeden na oxid uhličitý. Kompletní mineralizace představuje opětovné začlenění všech chemických prvků do přírodního biologicko-geochemického cyklu [6], [67], [71].



Obr. 4.2 Princip biodegradace polymerů [71]

4.1.4.1 Aerobní biodegradace

Proces biodegradace, jak již bylo uvedeno, může probíhat za podmínek aerobních či anaerobních, což má vliv na tvorbu konečných produktů mineralizace organického substrátu.

Za aerobních podmínek, tedy za přítomnosti dostatečného množství molekulárního kyslíku, dochází k rozkladu polymeru na oxid uhličitý, vodu, minerální soli a humus. Množství kyslíku hodnotíme především dle potřeb mikroorganismů, které v daném prostředí žijí [68], [72]. Mezi mikroorganismy disponujícím biodegradačním potenciálem při aerobních podmínkách patří zejména bakterie rodu *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Corynebacterium*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Achromobacter*, *Arthrobacter*, *Nocardia*, *Bacillus* apod. [73]. Příkladem aerobní biodegradace je především kompostování.

Kompostování může být definováno jako přírodní aerobní proces, při kterém se vlivem mikroorganismů (především bakterií, hub a kvasinek) rozkládá organický materiál na zmiňovaný oxid uhličitý, vodu, minerální soli a humus. Pevný zbytek je nazýván kompostem.

Pokud je vlhkost a teplota v kompostu optimální, organická hmota se začne rychle rozkládat (viz tab. 4.1). Obsah vlhkosti je nepostradatelný pro růst mikroorganismů, jejichž extracelulární enzymy se podílejí na destrukci polymerních řetězců. Kromě toho je dostatečný obsah vody nezbytný i pro hydrolýzu bílkovin, sacharidů a tuků. Degradací procesy v kompostu začínají za účasti mezofilních mikroorganismů při teplotě 20 – 30 °C. Díky jejich činnosti se teplota poměrně rychle zvyšuje až na 50 °C. Mezofilní mikroorganismy jsou postupně nahrazovány termofilními, které mohou zvýšit teplotu až na 70 °C. Teplota je velmi důležitým faktorem při degradaci polymerních řetězců, neboť zvýšením vnitřní energie se sníží krystalinita polymeru. Tím se zrychlí hydrolýza a následná biodegradace [32], [60].

Tab. 4.1 Vliv teploty a vlhkosti na dobu degradace PLA [57]

Teplota	Relativní vlhkost	Doba degradace
4 °C	100 %	10,2 let
25 °C	20 %	4,8 let
25 °C	80 %	3,1 let
40 °C	80 %	10 měsíců
60 °C	20 %	2,5 měsíců
60 °C	80 %	2 měsíců

Dle velikosti a způsobu kompostování rozlišujeme tři základní způsoby kompostování [67]:

- domácí kompostování
- komunitní kompostování (zajišťuje skupina lidí)
- komunální (průmyslové) kompostování

Domácí a komunitní kompostování je jednoduché. Obvykle probíhá v malém kompostéru, ve kterém je areace (provzdušnění) zajištěna většinou přírodními fyzikálními pochody – difuzí (rozptylování částic) a konvekci (prouděním). Některé biopolymery nejsou vhodné k domácí či komunitní kompostaci. Příkladem může být PLA, který se rozkládá pouze během komunálního kompostování, kdy je teplota dost vysoká, aby iniciovala počáteční hydrolýzu polymeru (viz obr. 4.4) [8], [32], [74].

Při komunální kompostaci jsou nastaveny optimální podmínky pro rozkladné organismy. Je zde udržována optimální teplota, dodržováno ideální provzdušnění a další faktory (viz tab. 4.2). Areace je ve větší míře realizována mechanizovaným překopáváním pomocí překopávačů. Areaci lze také zajistit nuceně, kdy je výměna vzduchu do kompostovaného materiálu zabezpečena vháněním či odsáváním vzduchu [32], [60].

Kompostování patří k hlavním způsobům odstraňování biodegradovatelných plastů, neboť v mnoha městech je již zaveden systém kompostování biologicky rozložitelných odpadů, např. odpadů ze zahrad a parků, jídelních odpadů, splaškových kalů apod. [8].



Obr. 4.4 Vizuální průběh degradace PLA láhve v komunálním kompostu [57]

Tab. 4.2 Přehled parametrů metody kompostování [75]

Před započítáním kompostování	Optimální C/N	30 - 35/1
	Vhodné pH	6 – 8
	Min. obsah P [% P ₂ O ₅]	0,2
V průběhu kompostování	Doba kompostování [měsíce]	min. 2 – 3
	Správná vlhkost [%]	70% pórovitosti zaplněného vodou
	Obvyklá teplota [°C]	optimální 50 – 60; max. 68
	Potřeba kyslíku [% O ₂ v prostředí]	min. 4
	Max. koncentrace CO ₂	17
	Max. výška zakládky [m]	4
Po kompostování	Max. C/N	30/1
	pH	6,0 – 8,5
	Vlhkost [%]	min. 40; max. 65

4.1.4.2 Anaerobní biodegradace

Anaerobní biodegradace probíhá v prostředí, kde není přítomen molekulární kyslík, nebo jen ve velmi malých koncentracích [32]. Za anaerobních podmínek jsou výsledkem rozkladu polymeru bioplyn (methan, oxid uhličitý) a minerální soli [71].

Mikroorganismus žijící v anaerobním prostředí dokáže žít bez přítomnosti vzdušného kyslíku. Energie pro své životní pochody, čili i dýchání, získává chemickými procesy, které nevyžadují volný kyslík, ale vázaný v molekule, například v molekule vody. Volný kyslík je pro většinu anaerobních organismů smrtící. Mezi tyto mikroorganismy patří především některé bakterie rodu *Desulfomonile*, *Clostridium*, *Desulfitobacterium* apod. [73], [76]. Příkladem anaerobní biodegradace je skládkování.

Skládkování je anaerobní proces, při kterém se rozkládá organický materiál působením anaerobních bakterií na bioplyn (methan, oxid uhličitý) a minerální soli. Poměrné zastoupení obou složek bioplynu je značně proměnné podle reagujícího substrátu v širokých mezích obsahu methanu od 50 do 85 % obj., přičemž proteiny a lipidy poskytují obecně vyšší výtěžky a vyšší koncentrace methanu než polysacharidy [77]. Biopolymery tímto procesem přispívají ke vzniku skládkového plynu, což však může být pozitivní u skládek, které jej jímají a používají jako zdroj energie [8].

Z bilance při aerobních a anaerobních mikrobiálních procesech vyplývá [78]:

- Při aerobních procesech je přibližně 60 % energie spotřebováno na syntézu nové biomasy a 40 % se ztrácí ve formě reakčního tepla
- Při anaerobních procesech je téměř 90 % energie obsažené v substrátu zachováno ve vzniklém plynu, 5 až 7 % je spotřebováno na růst nové biomasy a 3 až 5 % se ztrácí ve formě reakčního tepla

Z bilance uhlíku vyplývají následující závěry:

- Při aerobních procesech je asi 50 % uhlíku ze substrátu proměněno v biomasu a 50 % v CO_2
- Při anaerobních procesech přechází asi 95 % uhlíku ze substrátu do bioplynu a 5 % do biomasy

V anaerobních podmínkách dochází většinou ke snížení pH vlivem organických kyselin produkovaných mikroorganismy. Naproti tomu v aerobním prostředí může pH i vzrůst (při kompostování dochází obvykle ke zvýšení pH na 8 - 9 a pak se opět snižuje na cca 7) [79]. Anaerobní procesy jsou vývojově starší a

mikroorganismy jejich pomocí získávají menší množství energie než při aerobní disimilaci [76].

4.2 Metody hodnocení biodegradace

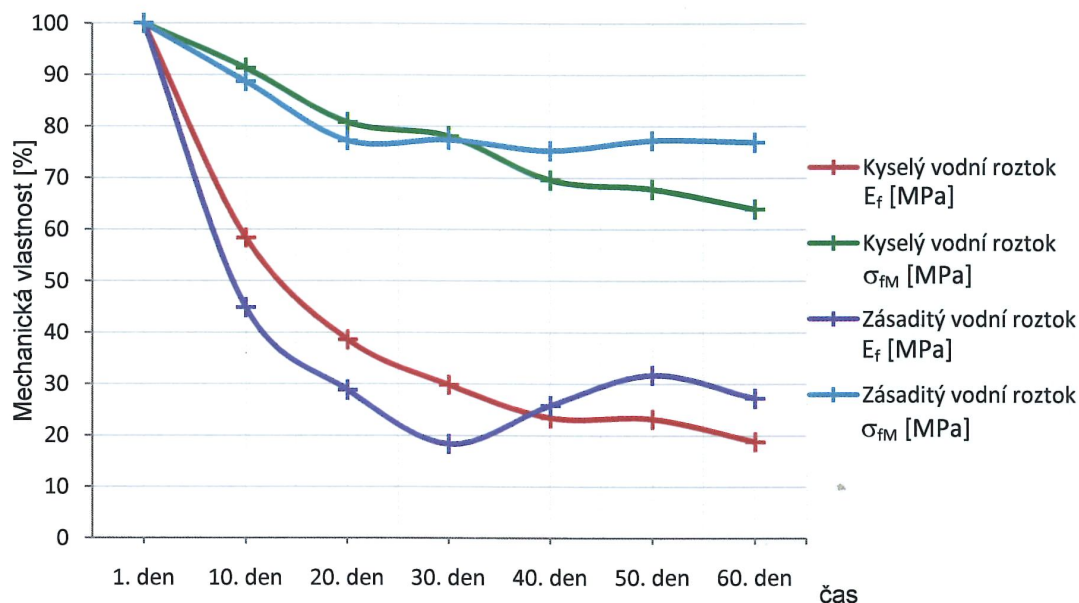
Biopolymerní materiály musí být biologicky odbouratelné v důsledku biologických procesů v prostředí, v kterém se předpokládá jejich odstranění (např. kompostování, skládkování, splaškové vody apod.) [80]. Za tímto účelem byl řadou světových institucí sestaven, ověřen a certifikován soubor metod ke stanovení zásadních parametrů popisující postup biodegradčních procesů. Na sestavení uvedených norem se podílela řada institucí, jako např.: American Society for Testing and Materials (ASTM), Deutsches Institut für Normung (DIN), International Standards Organisation (ISO) a další. Nejpoužívanější zkušební metodou pro hodnocení biodegradovatelnosti polymerních materiálů jsou normy organizace ASTM (viz tab. 4.3) [6].

Tab. 4.3 Vybrané normy organizace ASTM pro hodnocení biodegradovatelnosti polymerních materiálů [6]

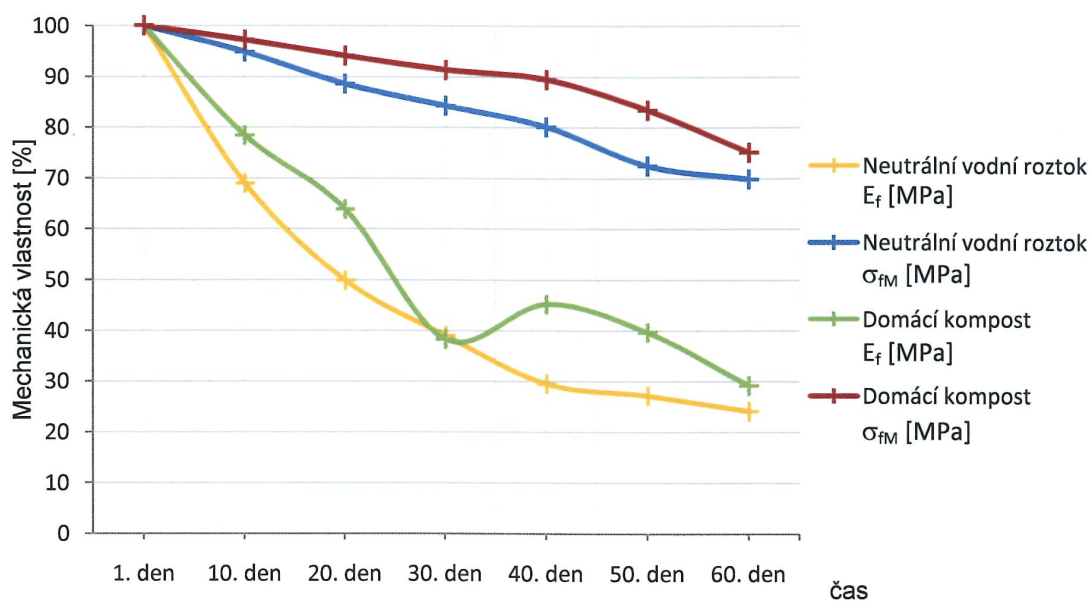
NORMA	PROSTŘEDÍ	HODNOCENÉ PARAMETRY
ASTM D 5209-92	aerobní splaškový kal	oxid uhličitý
ASTM D 5210-92	anaerobní splaškový kal	oxid uhličitý/methan
ASTM D 5247-92	aerobní specifický mikroorganismus	molekulární hmotnost
ASTM D 5271-93	aktivovaný splaškový kal	kyslík/oxid uhličitý
ASTM D 5338-92	kontrolované kompostování	oxid uhličitý
ASTM D 5511-94	anaerobní vyhnívání hmoty v tuhé fázi	oxid uhličitý/methan
ASTM D 5526-94	urychlené podmínky skládky odpadů	oxid uhličitý/methan

Podle metod norem ASTM uvedených v tab. 4.2 se stupeň biodegradovatelnosti stanovuje podle produkce koncových produktů mikrobiálního metabolismu, a to v procentech teoreticky dosažitelného množství.

Existuje řada metod pro zjišťování biodegradovatelnosti polymerů, některé zahrnují měření oxidu uhličitého, jako např. Sturmův a Head-space test. Jiné metody používají ke stanovení změn měření molekulární hmotnosti, měření mechanických vlastností, ztráty hmotnosti, rozsah fragmentace a další [6], [81]. Například v diplomové práci [32] se autor zabýval vlivem zvoleného prostředí biodegradace na mechanické vlastnosti výstřiku v závislosti na době expozice tomuto prostředí. Za anaerobní prostředí byly zvoleny tři vodné roztoky s odlišným pH ($\text{pH} = 2 \pm 0,2$; $\text{pH} = 7 \pm 0,2$; $\text{pH} = 11 \pm 0,2$) a za částečně aerobní prostředí byl zvolen domácí kompost ($\text{pH} 4$ až $\text{pH} 5$), který byl složen z půdy a aktivátoru kompostu. Pro měření byl použit biopolymer složený z více jak 80 % kukuřičného škrobu. Biodegradace byla sledována po dobu šedesáti dnů s časovou periodou deseti dnů pro posouzení mechanických vlastností. V práci byly stanoveny a hodnoceny hodnoty tahových a ohybových vlastností, tvrdosti Shore D a vrubové houževnatosti výstřiku. Z naměřených charakteristik bylo zjištěno, že se průběh biodegradace nejvíce projevil u veličin ohybové zkoušky (viz obr. 4.5 a 4.6), přičemž k maximálnímu poklesu ohybových vlastností došlo u vzorků exponovaných v kyselém ($\text{pH} = 2 \pm 0,2$) a zásaditém ($\text{pH} = 11 \pm 0,2$) vodném roztoku. U vzorků v prostředí kompostu byl zaznamenán pokles ohybového napětí pouze ve výši 25 %. Z výše uvedeného vyplývá, že základním faktorem biodegradovatelného prostředí je pH. Autor dále uvádí, že pro objektivní zhodnocení průběhu změn ostatních mechanických vlastností by bylo vhodné prodloužit sledované období, při kterém by došlo k narušení v celém průřezu zkoušeného vzorku, neboť právě tato měření jsou oproti ohybovým zkouškám výrazně závislá na materiálových vlastnostech v celém průřezu, resp. na jádru.



Obr. 4.5 Průběh mechanických vlastností vzorků exponovaných zásaditému a kyselému vodnému roztoku [32]



Obr. 4.6 Průběh mechanických vlastností vzorků exponovaných neutrálnímu vodnému roztoku a domácímu kompostu [32]

Pro hodnocení biodegradovatelných materiálů je vhodné využít více různých testů, aby nedošlo k chybné interpretaci. Jako příklad lze uvést stanovení biodegradovatelnosti plastů složených ze směsi biopolymeru a syntetického polymeru - např. škrob+PE, celulóza+PE, apod. U takovýchto směsí je stanovování produkce CO_2 velmi nespolehlivé, neboť množství CO_2 vzniklého při degradaci syntetické složky je zanedbatelné oproti množství CO_2 vzniklého z rozkladných



procesů biopolymeru. Obdobně i hmotnosti úbytek je stanovitelný jen s malou statistickou významností. Proto při hodnocení biodegradovatelnosti těchto plastů je výhodnější měřit změny fyzikálních vlastností v závislosti na době degradace [6], [81].

5 Závěr

Biodegradovatelné polymerní materiály vyráběné z přírodních surovin si pomalu nacházejí své místo na světových i evropských trzích. Zájem o tyto materiály roste především díky zvyšujícím se cenám ropy, z obavy ubývajících surovinových zdrojů pro výrobu konvenčních plastů a v neposlední řadě i z důvodu tlaku společnosti na ochranu životního prostředí.

Pro výrobu biologicky rozložitelných polymerů jsou používány zemědělské suroviny (kukuřice, cukrová řepa, brambory, obilí, rýže) nebo odpadní produkty z potravinářské výroby (např. melasa při výrobě cukru, syrovátka při výrobě mléčných výrobků apod.) či odpady z různých organických technologií (např. zpracování kůže), které se takto efektivně zhodnocují. Jejich zpracování na konečné výrobky i polotovary se provádí při relativně nízkých teplotách a tlacích stejnými technologickými postupy na standardních strojích jako u běžných termoplastů.

Mechanickými vlastnostmi jsou v mnoha směrech podobné polymerům syntetickým. Jistou nevýhodou však je hydrofilnost některých biopolymerů, která může být v některých případech omezujícím faktorem jejich použití. Jako příklad lze uvést škrob, který je velmi levný a termoplastický, ale pro jeho hydrofilní charakter je nutné jej před zpracováním hydrofobizovat a to buď síťováním, přírodními aditivy (vosky, tuky), nebo chemickými modifikacemi, které rovněž zlepší jeho mechanické vlastnosti a které však zásadním způsobem neovlivní schopnost materiálu podléhat biologickým rozkladným procesům. Naproti tomu chitin a chitosan jsou materiály ve vodě nerozpustné, ale jejich nedostatkem je, že je nelze zpracovávat metodami běžně používanými v plastikářském průmyslu kromě odlévání. Celulóza je také ve vodě nerozpustná, ale i ji je obtížné zpracovávat, neboť má vyšší teplotu tání než teplotu rozkladu. Oproti škrobu je cena některých proteinů vyšší, ačkoliv mají lepší vlastnosti – nerozpustnost ve vodě, termoplastičnost. Jejich použití je tím značně omezené, stejně jako využití kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoátů (PHA). Jedná se například o kasein a zein.

Pro potlačení některých nedostatků (např. nízká pevnost u škrobu), a také pro rozšíření jejich aplikačních možností, jsou biopolymery míseny či kopolymerizovány s polymery syntetickými nebo s dalšími přírodními polymery. Například kombinace polysacharidů s přírodními rostlinnými vlákny vede k nárůstu mechanických vlastností a zvýšení teplotní odolnosti. Jako další příklad lze uvést kopolymer

polyhydroxybutyrátu a polyhydroxyvalerátu (PHBV). Takovýto materiál má lepší zpracovatelské a mechanické vlastnosti než jeden či druhý homopolymer. Právě možnost kopolymerizace nabízí široké možnosti přípravy materiálů o různých mechanických vlastnostech, ale také o různé biodegradabilitě, a tedy potenciální možnosti regulovat poločas rozpadu a mechanické vlastnosti připraveného materiálu.

Současným trendem je použití biodegradovatelných polymerů zejména v obalové technice, tedy tam, kde nejsou na výrobky kladeny zásadní požadavky na vysoké hodnoty mechanických parametrů, ale především na schopnost materiálů samovolně se rozložit v přírodním prostředí. Mezi tyto výrobky patří sáčky na odpad, odnosné tašky, potravinové obaly, balicí a mulčovací fólie, jednorázové nádoby apod. Své uplatnění však nacházejí i v automobilovém či elektrotechnickém průmyslu.

Nejvýznamnější vlastností těchto přírodních polymerů je jejich schopnost biologického rozkladu působením bakterií, hub a plísní, při kterém nevznikají žádné toxické látky nebezpečné pro životní prostředí. Navíc touto vlastností tak přispívají ke snížení obrovského množství plastového odpadu kumulujícího se na skládkách. Jejich další předností je dobrá snášenlivost v lidském těle (biokompatibilita). Toho se využívá např. k výrobě obvazů, samovstřebatelných nití, v oblasti regenerativní medicíny (např. v ortopedii k náhradám chybějících kostí nebo k náhradám částí kloubů, v kardiochirurgii např. k náhradám srdečních chlopní) nebo k výrobě prvků umožňující zapouzdření a řízené uvolňování léčiv. Mezi tyto biokompatibilní polymery patří zejména kyselina polymléčná (PLA), kyselina polyglykolová (PGA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA).

Zásadní překážkou rozsáhlejšího a rychlejšího rozšíření biodegradovatelných polymerů na bázi obnovitelných zdrojů je zatím vyšší cena ve srovnání s konvenčními plasty. Proto se řada výrobců snaží najít takové alternativy výroby, které sníží finanční náročnost těchto přírodních polymerů, a které si nekonkurují s lidskými potravinovými zdroji. Rozšířením surovinové základny, zdokonalování fermentační a purifikační technologie a využití metod genového inženýrství, by mohlo vést k překonání těchto problémů a tedy významně přispět k jejich dalšímu rozšíření.

Součástí této bakalářské práce je jednoduchý postup výroby fólie ze škrobového polymeru, který je uveden v příloze 1.

6 Seznam použité literatury

- [1] LAPČÍK, L.; RAAB, M.: *Nauka o materiálech II.*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004.
- [2] STEIDL, J.: Materiálové inženýrství je nejen technická věda, ale i kus filozofie. In *MM Průmyslové spektrum*, 01/2007.
- [3] <http://www.petrecycling.cz/>, 10/2009 (Nezval, J.: *Nápojové obaly z PET, plechovky a ze skla nejsou smetí*)
- [4] Kolektiv: *Příhláška projektu TAČR „TA01010946“*. Liberec: TU v Liberci, 2010.
- [5] <http://www.vesmir.cz/>, 10/2009 (KOTEK, J.; RAAB, M.: *Quo vaditis, polymery?*)
- [6] KROISOVÁ, D.: *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. TU v Liberci, 2009. 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [7] <http://www.cojeco.cz/>, 10/2009 (*Biopolymery*)
- [8] SLAVÍKOVÁ, H.: *Biodegradabilní plasty a jejich využití*. Aprochem - Odpadové fórum, Milovy, 04/2008. s. 3150 – 3157.
- [9] <http://www.inovace.cz/>, 10/2009 (OBRUČA, S.: *Bioplasty - materiály budoucnosti I.*)
- [10] <http://cs.wikipedia.org/>, 11/2009 (*Polysacharidy*)
- [11] <http://www2.zf.jcu.cz/>, 11/2009 (*Škrob*)
- [12] <http://www.limagraincentraleurope.com/>, 11/2009 (Vysvětlivky: *Výklad pojmů - kukuřice na zrno*)
- [13] MEZIVA, J.; KÁLAL, J.: *Základy makromolekulární chemie*. Praha, 1986. 384 s. L16-C3-IV-41f/68088
- [14] <http://www.viviente.cz/>, 11/2009 (DUCHOVÁ, I.: *Sacharidy*)
- [15] <http://cdavies.wordpress.com/>, 11/2009 (*Starch*)
- [16] <http://www-vv.slu.se/>, 11/2009 (*Examples of Projects at the EM Unit*)
- [17] <http://www.quorumtech.com/>, 12/2009 (*Critical Point Drying images*)
- [18] <http://www.pressforum.cz/>, 12/2009 (*Biodegradovatelné polymery v obalové technice*)
- [19] KIZLINK, J.: *Obnovitelné suroviny – využití škrobu v technické praxi*. Vysoké učení technické v Brně, 09/2001. s. 10 – 12.

- [20] BERNKOPFOVÁ, S.: Diplomová práce – *Stabilita biopolymery modifikovaných PVA blendů v anaerobním prostředí*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007.
- [21] <http://www.svetbaleni.cz/>, 12/2009 (Dodavatelé-Materiály: *Obalové fólie z biodegradabilních plastů*)
- [22] <http://www.odpadoveforum.cz/>, 12/2009 (HUBÁČKOVÁ, J.; DVOŘÁČKOVÁ, M.; CHODÁK, I.; MICHNÁČKOVÁ, Ž.: *Biorozklad směsí polyesterů PHB a PCL za anaerobních podmínek*)
- [23] <http://botanika.borec.cz/>, 12/2009 (*Rostlinná buňka*)
- [24] <http://www.inovace.cz/>, 12/2009 (OBRUČA, S.: *Enzymy rozkládající celulózu - užitečný biotechnologický nástroj*)
- [25] <http://www.vysokeskoly.cz/>, 12/2009 (*Polysacharidy*)
- [26] CRANK, M.; PATEL, M.; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, F.; aj.: *Techno-economic feasibility of large scale production of bio-based polymers in Europe*. Seville (E): Joint Research Center (DG JRC) Institute for Prospective Technological Studies, 2005. ISBN 92-79-01230-4.
- [27] <http://projekty.studioflorian.com/>, 05/2010 WATCHL, O.: *Kompozitní materiály*)
- [28] <http://tpm.fsv.cvut.cz/>, 05/2010 (Katedra materiálového inženýrství a chemie: *Kompozitní materiály*)
- [29] ŠVEC, P.: Semestrální práce - *Biologicky rozložitelné kompozitní materiály na bázi škrobu*. Západočeská univerzita v Plzni, 2009.
- [30] <http://bioplast.cz/>, 05/2010 (*Biograde A300*)
- [31] <http://www.fkur.com/>, 05/2010 (*Biograde*)
- [32] SUCHÁNEK, J.: Diplomová práce – *Studie vlastností biopolymeru HL 103*. TU v Liberci, 2009.
- [33] <http://drevo.celyden.cz/>, 12/2009 (*Dřevo centrum – komplexní informace o dřevě a jeho použití*)
- [34] <http://cs.wikipedia.org/>, 12/2009 (*Lignin*)
- [35] <http://www.chemicke-listy.cz/>, 01/2010 (KUPEC, J.; CHARVÁTOVÁ, K.; KŘESÁLKOVÁ, M.: *Biopolymery jako plniva v plastech*)
- [36] <http://www.vupp.cz/>, 01/2010 (*Chitosan, patenty ověřený derivát*)
- [37] <http://cs.wikipedia.org/>, 12/2009 (*Chitin*)

- [38] <http://www.osel.cz/>, 03/2010 (GREGOROVÁ, D.: *Čím opravit přerušný nerv?*)
- [39] <http://cs.wikipedia.org/>, 01/2010 (*Chitosan*)
- [40] <http://cs.wikipedia.org/>, 01/2010 (*Proteiny*)
- [41] <http://vydavatelstvi.vscht.cz/>, 01/2010 (KODÍČEK, M.: *Biochemické pojmy*)
- [42] <http://cs.wikipedia.org/>, 02/2010 (*Kolagen*)
- [43] <http://www.qkolagen.cz/>, 02/2010 (*Co to je kolagen?*)
- [44] <http://cs.wikipedia.org/>, 02/2010 (*Želatina*)
- [45] <http://www.hages.cz/>, 02/2010 (*Co to je želatina?*)
- [46] <http://www.chemicke-listy.cz/>, 08/2006 (SOUKUP, S.; MOKREJŠ, P.; KOLOMAZNÍK, K.: *Příprava proteinových hydrolyzátů a stanovení jejich molekulové hmotnosti*)
- [47] <http://stospol.webnode.cz/>, 02/2010 (*Geprocol – O produktu*)
- [48] <http://www.boucnik.cz/>, 03/2010 (BOUCNÍK, P.; SKÁLOVÁ, Z.: *Nové postupy pojení slévárenských směsí*)
- [49] <http://www.inovace.cz/>, 05/2010 (OBRUČA, S.: *Odpad z plastů? Ne! Plasty z odpadů I.*)
- [50] <http://www.inovace.cz/>, 02/2010 (OBRUČA, S.: *Polyhydroxyalkanoáty – přirozeně odbouratelné plasty*)
- [51] <http://www.chemicke-listy.cz/>, 02/2010 (MIKOVÁ, G.; CHODÁK, I.: *Vlastnosti a modifikácia poly(3-hydroxybutirátu)*)
- [52] <http://www.agris.cz/>, 02/2010 (*Nový bioplast PLA*)
- [53] <http://www.ft.tul.cz/>, 01/2010 (*Biomedicínální polymery*)
- [54] SVOBODA, J.: *Organická chemie I*. Praha, 2005. 311 s. ISBN 80-7080-5617.
- [55] <http://www.ft.vslib.cz/>, 02/2010 (*Biodegradabilní vlákna v medicíně*)
- [56] <http://www.gate2biotech.cz/>, 02/2010 (*Bioplasty – materiál budoucnosti II.*)
- [57] KUCHARCZYK, P.: *Bakalářská práce – Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [58] <http://www.agronavigator.cz/>, 02/2010 (KVASNIČKOVÁ, A.: *Obaly na bázi obnovitelných zdrojů*)
- [59] <http://www.enviweb.cz/>, 03/2010 (*Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice*)

- [60] FILIP, J.: Diplomová práce – *Sledování aerobního rozkladu polymerních směsí na bázi PCL/PHB a na bázi PLA*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009.
- [61] <http://www.rozhlas.cz/>, 05/2010 (MATĚJČKOVÁ, R.: *Biomateriály*)
- [62] <http://www.osel.cz/>, 03/2010 (PAZDERA, J.: *Lidským kmenovým buňkám pomáhá napravit porušenou míchu vhodné "lešení"*)
- [63] <http://www.enviweb.cz/>, 03/2010 (*Plasty budoucnosti*)
- [64] <http://www.biom.cz/>, 03/2010 (HONZÍK, R.: *Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace*)
- [65] <http://www.vscht.cz/>, 03/2010 (*Mechanismy koroze polymerů*)
- [66] <http://cs.wikipedia.org/>, 03/2010 (*Termická degradace*)
- [67] MELICHÁRKOVÁ, P.: Bakalářská práce – *Polymery s řízenou životností*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [68] GERYCH, P.: Diplomová práce – *Biodegradace polyethylenu s prooxidanty*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- [69] <http://uiozp.ft.utb.cz/uiozp/>, 04/2010 (*Vliv prostředí na růst mikroorganismů*)
- [70] ŠENKÝŘ, J.: Bakalářská práce – *Příprava a vlastnosti biodegradabilních filmů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006.
- [71] ČERVENKOVÁ, A.: Diplomová práce – *Bakteriální degradace polyethylenu s prooxidanty*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007.
- [72] <http://cs.wikipedia.org/>, 02/2010 (*Aerobní rozklad*)
- [73] <http://www.priroda.cz/>, 04/2010 (*Význam slova 'Anaerobní organismus'*)
- [74] <http://cs.wikipedia.org/>, 11/2009 (*Kompostování*)
- [75] <http://stary.biom.cz/>, 04/2010 (SLEJŠKA, A.: *Vermikompostování*)
- [76] <http://www.vscht.cz/>, 04/2010 (*Biodegradace a biodeteriorace – syllabus k předmětu*)
- [77] ZEMAN, P.: Bakalářská práce – *Využití bioplynu ze skládek odpadů*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.
- [78] <http://www.fs.cvut.cz/>, 04/2010 (Ústav procesní a zpracovatelské techniky FS ČVUT: *Anaerobní čistírenské procesy*)
- [79] DRUŽBÍK, M.: Diplomová práce – *Automatizovaný postup sledování biologického rozkladu polymerů (aplikace mikrorespirometru)*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006.



- [80] <http://www.sazp.sk/>, 05/2010 (Ministerstvo životného prostredia SR:
Biodegradovateľné plastové obalové materiály)
- [81] <http://stary.biom.cz/>, 05/2010 (SLEJŠKA, A.: *Testování biodegradability*)



7 Seznam příloh

Příloha 1.: Výroba obalové fólie ze škrobu

Příloha 1.: Výroba obalové fólie ze škrobu

Pro zlepšení vlastností škrobové fólie použijí následující:

- 1) Přidáním malého množství vinného octu do plastu snížím obsah amylopektinu, který narušuje proces vytváření filmu. Řetězce amylozy se potom mohou velmi dobře uspořádat vedle sebe a tvořit při vysychání soudržnější film, který je ovšem až příliš křehký, protože je částečně krystalický.
- 2) Přídavkem glycerolu dojde k plastifikaci materiálu, neboť se glycerol sám a spolu s ním molekuly vody fyzikálně váží mezi řetězce amylozy, čímž brání vzniku krystalické fáze. Množstvím glycerolu tedy ovlivňují flexibilitu (ohebnost) a roztažnost výsledného plastu.

Pomůcky: vařič, hrnec, kádinka, špachtle, polévková lžíce, čajová lžička, podložka.

Chemikálie: kukuřičný škrob, destilovaná voda, glycerol, vinný ocet.

Postup výroby: odměřím 8 lžic destilované vody, přidám 2 lžíce kukuřičného škrobu, 2 čajové lžičky glycerolu a 2 lžíce vinného octa. To vše přidám do hrnce. Nastavím teplotu na střední úroveň a za stálého míchání přivádím směs k varu (z bílé kapaliny se postupně stává čirý gel). Poté zvýším teplotu a pokračuji v rychlém míchání dokud hmota nebude zcela čirá. Vzniklou hmotu naliji na desku a nechám vyschnout.



Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum: 28. 5. 2010

Podpis:



Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact, in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to full amount.

I compiled the thesis on my own with use of acknowledged sources and on the basis of consultation with the the head of the thesis and consultant.

Date: 28. 5. 2010

Signature: